

**VICTOR ISAC**

**CHIMIE FIZICĂ**  
**LUCRĂRI PRACTICE**



*Victor Isac   Ana Onu*  
*Cornelia Tudoreanu   Gheorghe Nemțoi*

---

# **CHIMIE FIZICĂ**

## **LUCRĂRI PRACTICE**

---

Manualul include descrierea a 129 lucrări practice de laborator de chimie fizică și unume de termodinamică (53), electrochimie (21), cinetică chimică și cataliză (28), chimie coloidală (chimie fizică a sistemelor disperse) (27). Fiecare lucrare (sau bloc de lucrări) este precedată de o introducere teoretică concisă. O parte din lucrările practice sunt formulate de autori, celelalte sunt selectate din literatură și prezentate, de regulă, cu modificări de ordin mai mult sau mai puțin esențial.

Lucrarea se adresează studenților de la instituțiile de învățământ superior care studiază disciplinele «Termodinamica chimică», «Cinetica chimică și cataliza», «Electrochimia», «Chimia coloidală» (chimia fizică a sistemelor disperse), poate fi folosită de asemenea de specialiști din știință, învățământ sau producție care doresc să-și îmbogățească cunoștințele în aceste domenii.



# INTRODUCERE

Prezentul manual este adresat studenților de la facultățile de chimie din Universități, însă modul de sistematizare a aspectelor teoretice, cât și de expunere a lucrărilor de laborator permite utilizarea lui și de către studenții de la specialitățile medico-biologice și tehnice din instituțiile de învățământ superior.

Scopul lucrărilor experimentale propuse este de a aprofunda cunoștințele studenților în domeniul termodinamicii chimice, cineticii chimice și catalizei, electrochimiei și chimiei coloidale, materii predate în cadrul disciplinelor opționale în conformitate cu cerințele programelor de, respectiv, «Chimie fizică» și «Chimie coloidală» pentru Universități.

Se consideră rațional ca la îndeplinirea lucrărilor de laborator să se utilizeze modul frontal de lucru (când laboratorul dispune de utilajul și reactivii necesari pentru multiplicarea instalațiilor respective) sau ca lucrările experimentale să urmeze după predarea cursului respectiv, dat fiind faptul că ele se referă la toate capitolele chimiei fizice și coloidale. Întrucât practica demonstrează că, de regulă, studenții încep îndeplinirea lucrărilor experimentale cu mult înainte de terminarea predării cursului normativ, fiecare lucrare (sau bloc de lucrări) este precedată de o prezentare în formă concisă a teoriei care constituie baza experimentului.

Prima secțiune a cărții include lucrări experimentale atașate părții inițiale a cursului de Chimie fizică intitulată «Termodinamică chimică». Se propun pentru îndeplinire lucrări practice ce țin de calcule colorimetrice, de studiul soluțiilor lichide și al echilibrului de fază. Secțiunea a doua include lucrări practice de «Cinetică chimică și cataliză». Secțiunea a treia descrie lucrări practice, care corespund capitolelor de bază ale electrochimiei moderne. Lucrările practice de chimie coloidală sunt expuse în secțiunea a patra.

Unele lucrări practice sunt prezentate într-un număr mai mare de variante decât prevede cuantumul de ore, de obicei, acordat unei

lucrări de laborator, astfel fiecare grup de studenți poate efectua lucrarea respectivă, utilizând diverse variante.

În care sunt incluse lucrări de laborator descrise în diferite manuale practice universitare cu unele modificări de ordin mai mult sau mai puțin esențial, cât și un șir de lucrări originale.

Vom fi recunoscători tuturor cititorilor care vor trimite la adresa noastră obiecții, sugestii, propuneri menite să îmbunătățească conținutul cărții.

## Introducere

## Secțiunea 1. TERMODINAMICA CHIMICA

Capitolul 1.1 TERMOCHIMIA . . . . .	14
1.1.1. CONSIDERAȚII GENERALE . . . . .	14
1.1.1.1. Efect caloric (termic). Relații de definiție și metode de determinare . . . . .	15
1.1.1.2. Capacitate calorică (termică) . . . . .	17
1.1.1.3. Elemente de calorimetrie. Principii, Tipuri de calorimetre . . . . .	19
1.1.1.4. Calcule calorimetrice . . . . .	27
1.1.2. LUCRĂRI DE LABORATOR . . . . .	31
A. OBTINEREA EFECTELOR TERMICE ALE PROCESELOR FIZICE ȘI CHIMICE DIN MASURĂTORI CALORIMETRICE . . . . .	31
A.1. Capacități calorice și călduri de amestecare . . . . .	31
Lucrarea 1. Determinarea capacității calorice (termice) . . . . .	31
Lucrarea 2. Determinarea entalpiilor de dizolvare și de diluare . . . . .	35
Lucrarea 3. Determinarea entalpiei de amestecare a lichidelor . . . . .	41
A.2. Căldura latentă de vaporizare a unui lichid Legea lui Trouton . . . . .	44
Lucrarea 4. Determinarea căldurii de vaporizare a lichidelor ușor volatile	
Determinarea căldurii de vaporizare a unui lichid la temperatura sa de fierbere . . . . .	47
A.3. Căldura de hidratare. Utilizarea legii lui Hess . . . . .	50
Lucrarea 5. Determinarea căldurii de hidratare a $\text{CuSO}_4$ . . . . .	50
A.4. Efecte termice ale reacțiilor în soluție. Cicluri termochimice . . . . .	52
Lucrarea 6. Determinarea efectului termic al unei reacții cu formare de precipitat . . . . .	55
Lucrarea 7. Determinarea căldurii de neutralizare . . . . .	59
A.5. Căldura de combustie și de formare. Bomba calorimetrică . . . . .	62
Lucrarea 8. Căldura de combustie. Determinarea căldurii de formare a unei substanțe din căldura sa de combustie . . . . .	62
B. EFECTUL TERMIC ȘI CONCENTRAȚIA. TITRAREA TERMOMETRICĂ ȘI ENTALPICĂ . . . . .	66
B.1. Aspecte cantitative ale relației efect termic--concentrație . . . . .	66
B.2. Aparatura utilizată pentru titrarea termometrică și entalpică . . . . .	70

Lucrarea 9. Titrarea termometrică a HCl cu NaOH . . . . .	73
Lucrarea 10. Titrarea termometrică a $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	74
Lucrarea 11. Titrarea termometrică a $\text{Zn}^{2+}$ cu tartrat disodic . . . . .	75
Lucrarea 12. Analiza unui amestec de $\text{Ca}^{2+}$ și $\text{Mg}^{2+}$ prin titrare termometrică . . . . .	75
Lucrarea 13. Determinarea concentrației ionilor Cr(VI) prin titrarea entalpică (calorimetrică) . . . . .	75
Lucrarea 14. Determinarea conținutului de calciu prin titrare entalpică . . . . .	78
Lucrarea 15. Determinarea conținutului de magneziu prin titrare entalpică . . . . .	78
C. METODE TERMIC-DINAMICE. ANALIZA TERMICĂ DIFERENȚIALĂ (DTA) ȘI CALORIMETRIA DIFERENȚIALĂ CU COMPENSAREA PUTERII CALORICE (DSC) . . . . .	78
C.1. Principii și aparatură . . . . .	78
C.1.1. Analiza termică diferențială (DTA) . . . . .	78
C.1.2. Calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (DSC) . . . . .	81
C.2. Interpretarea curbelor termice. Calculul efectelor termice . . . . .	82
Lucrarea 16. Fenomene fizice și chimice detectabile prin metode termic-dinamice . . . . .	85
16.1. Analiza termică diferențială, a unui compus cristalin. Fenomenul de topire-cristalizare . . . . .	85
16.2. Studiul prin DTA a unui amestec binar de săruri . . . . .	86
16.3. Analiza termică a compuşilor hidratați . . . . .	86
16.4. Determinarea efectului termic al unei reacții în fază solidă . . . . .	88
16.5. Aplicarea tehnicilor DTA și DSC la studiul polimerilor . . . . .	89
16.5.1. Topirea și cristalizarea unui polimer. Determinarea entalpiei de topire, a entropiei de topire și a gradului de cristalinitate al unui polimer . . . . .	89
16.5.2. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) $T_g$ a unui polimer . . . . .	91
D. Metode necalorimetrice de determinare a efectelor termice . . . . .	94
Capitolul 1.2. ECHILIBRE ÎNTRE FAZE . . . . .	95
1.2.1. Considerații teoretice . . . . .	95
1.2.2. Lucrări de laborator . . . . .	99
A. Sisteme monocomponente . . . . .	99
A.1. Echilibrul lichid—vapori și solid—vapori. Diagrame de fază . . . . .	99
Lucrarea 1. Dependența presiunii de vapori a unui lichid pur de temperatură. Calculul căldurii latente molare de vaporizare. . . . .	99
Lucrarea 2. Determinarea presiunii de vapori a unui solid. Calculul entalpiei de sublimare . . . . .	105
B. Sisteme bicomponente . . . . .	107
B.1. Echilibrul lichid—vapori pentru sisteme binare cu componenți total miscibili. Diagrame izobare și izoterme la sisteme ideale și neideale . . . . .	107
Lucrarea 1. Construirea diagramei izobare a sistemului acetonă—benzen . . . . .	112

Lucrarea 2. Diagrama izobară a unui sistem binar cu azeotrop. Calculul coeficienților de activitate în sistemul alcool etilic—benzen . . . . .	115
Lucrarea 3. Determinarea masei molare a unei substanțe nevolatile prin măsurători ebullioscopice . . . . .	119
B.2. Echilibrul lichid—vapori pentru un sistem format din două lichide nemiscibile . . . . .	125
Lucrarea 4. Determinarea temperaturii de fierbere a unui amestec de lichide nemiscibile și calcularea masei molare a unuia dintre componenți . . . . .	125
B.3. Echilibrul lichid—lichid pentru sisteme binare . . . . .	128
Lucrarea 5. Determinarea solubilității reciproce a două lichide. Diagrame de miscibilitate . . . . .	128
B.4. Echilibrul lichid—solid la sisteme binare . . . . .	131
B.4.1. Tipuri de echilibre lichid-solid și diagrame de echilibru specifice . . . . .	131
B.4.2. Echilibrul soluție diluată—solvent solid. Crioscopia. Principiul și posibilitățile de utilizare a metodei crioscopice . . . . .	134
Lucrarea 6. Determinarea masei molare a unui neelectrolit din măsurători crioscopice . . . . .	137
Lucrarea 7. Determinarea masei molare prin metoda microcrioscopică. Metoda Rast . . . . .	139
Lucrarea 8. Crioscopie la soluții de electroliți . . . . .	140
Lucrarea 9. Determinarea coeficientului osmotic și a coeficienților de activitate din măsurători crioscopice . . . . .	143
B.4.3. Echilibrul soluție concentrată—solvit solid . . . . .	145
Lucrarea 10. Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate . . . . .	146
B.4.4. Echilibrul soluție lichidă (topitură)—solid . . . . .	149
Lucrarea 11. Construirea diagramei de fază a unui sistem ce formează cristale mixte . . . . .	149
Lucrarea 12. Diagrama de fază a unui sistem cu eutectic. Analiza termică a unui sistem care nu formează cristale mixte . . . . .	153
Lucrarea 13. Analiză termică a unui aliaj . . . . .	155
C. Sisteme cu trei componenți . . . . .	157
C.1. Echilibrul lichid—lichid într-un sistem ternar . . . . .	158
Lucrarea 14. Repartiția unei substanțe între doi solvenți nemiscibili. Legea de distribuție Nernst . . . . .	158
Lucrarea 15. Determinarea experimentală a curbei de solubilitate a unui sistem ternar. Diagrama Gibbs . . . . .	162
 Capitolul 1.3. SOLUȚII LICHIDE. PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR LICHIDE. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI STRUCTURAL-TERMODINAMICI DIN MĂSURĂTORI ÎN SOLUȚIE . . . . .	 166
1.3.1. Considerații teoretice . . . . .	166
1.3.2. Lucrări de laborator . . . . .	169
1.3.2.1. Mărimi molare parțiale. Mărimi de amestecare și de exces la soluții lichide . . . . .	169
Lucrarea 1. Relații între volumul și compoziția amestecurilor. Determinarea volumelor molare parțiale și a volumelor de amestecare și de exces . . . . .	169
Lucrarea 2. Determinarea entalpiei de exces a unei soluții binare . . . . .	175



1.3.2.2. Proprietăți coligative ale soluțiilor. Posibilități de utilizare pentru determinări de mase molare la substanțe macromoleculare . . . . .	176
Lucrarea 3. Osmometria cu presiune de vapori. Metoda «termoelectrică» de măsurare a maselor molare la substanțe micro- și macromoleculare . . . . .	178
Lucrarea 4. Crioscopia la substanțe micro- și macromoleculare . . . . .	183
1.3.2.3. Determinarea unor parametri structural-termodinamici din măsurători în soluții macromoleculare . . . . .	185
Lucrarea 5. Determinarea masei molare medii numerice și a coeficienților viriali din măsurători de presiune osmotică . . . . .	185
Lucrarea 6. Determinarea masei molare a coeficienților viriali și a formei și dimensiunilor macromoleculelor în soluție. Metoda difuziei luminii . . . . .	190
Lucrarea 7. Determinarea masei molare și a formei macromoleculelor în soluție din măsurători viscozimetrice . . . . .	195

## Capitolul 1.4. ECHILIBRUL CHIMIC

1.4.1. Considerații teoretice . . . . .	198
1.4.2. Lucrări de laborator . . . . .	203
A. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase . . . . .	203
Lucrarea 1. Determinarea constantei de echilibru și a mărimilor $\Delta G^0_r$ , $\Delta H^0_r$ și $\Delta S^0_r$ pentru reacția dintre $\text{CO}_2(\text{g})$ și $\text{H}_2(\text{g})$ la presiuni mici . . . . .	203
B. Echilibrul chimic în sisteme omogene lichide . . . . .	206
Lucrarea 2. Disocierea tetraoxidului de azot. Studiul termodinamic al reacției $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . . . . .	206
Lucrarea 3. Studiul termodinamic al reacției $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ în soluție apoasă . . . . .	208
Lucrarea 4. Studiul spectrofotometric al reacției de transformare a indicatorului galben de metanil în mediu acid. Determinarea valorilor $K_c$ , $\Delta G^0_r$ , $\Delta H^0_r$ și $\Delta S^0_r$ . . . . .	215
Lucrarea 5. Determinarea constantei de instabilitate a unui complex format dintre clorani și naftalină în mediu de $\text{CCl}_4$ . . . . .	215
B.1. Sugestii pentru alte lucrări . . . . .	217
C. Echilibrul chimic în sisteme eterogene . . . . .	218
Lucrarea 6. Determinarea constantei de echilibru și a entalpiei de reacție pentru procesul de reducere a $\text{CoCl}_2(\text{s})$ cu $\text{H}_2(\text{g})$ . . . . .	218
C.1. Sugestii pentru alte lucrări . . . . .	222
BIBLIOGRAFIE . . . . .	223

## Secțiunea II. CINETICA CHIMICA ȘI CATALIZA

Capitolul II.1. Noțiuni teoretice . . . . .	224
II.1.1. Viteza de reacție . . . . .	225
II.1.2. Legea acțiunii maselor . . . . .	227
II.1.3. Ordinul de reacție și molecularitatea . . . . .	228
II.1.4. Cinetica reacțiilor simple . . . . .	232
II.1.5. Cinetica reacțiilor complexe . . . . .	236
II.1.6. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare . . . . .	242



II.7. Noțiuni de teorie în cinetica chimică . . . . .	244
II.8. Reacții în lanț și fotochimice . . . . .	251
II.9. Cataliza omogenă . . . . .	258
II.10. Cataliza eterogenă . . . . .	267
II.11. Cataliza enzimatică . . . . .	276
<b>Capitolul II.2. LUCRĂRI DE LABORATOR . . . . .</b>	<b>279</b>
<b>A. Studiarea cineticii reacțiilor chimice . . . . .</b>	<b>279</b>
Lucrarea 1. Studiarea reacției de descompunere a ionilor complecși $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ . . . . .	279
Lucrarea 2. Studiarea reacției de descompunere a murexidului în mediu acid . . . . .	280
Lucrarea 3. Studiarea cineticii de aquație a ionilor complecși de $Co^{3+}$ (hidroliza acidă) prin metoda colorimetrică . . . . .	289
Lucrarea 4. Studiarea cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică . . . . .	292
Lucrarea 5. Studiul cinetic al reacției de descompunere a ureei în soluții apoase prin metoda conductibilității electrice . . . . .	300
Lucrarea 6. Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic . . . . .	304
<b>B. Cinetica reacțiilor în lanț și fotochimice . . . . .</b>	<b>312</b>
Lucrarea 1. Oxidarea fotochimică a benzenui în faza lichidă . . . . .	312
Lucrarea 2. Mecanismul și cinetica descompunerii fotochimice a peroxidului de hidrogen . . . . .	318
Lucrarea 3. Determinarea randamentului cuantic la descompunerea peroxidului de hidrogen . . . . .	324
Lucrarea 4. Studiul cinetic al procesului de polimerizare radicalică al metacrilatului . . . . .	328
<b>C. Cataliza acido-bazică . . . . .</b>	<b>333</b>
Lucrarea 1. Inversia zaharozei . . . . .	333
Lucrarea 2. Mutarotația glucozei . . . . .	340
Lucrarea 3. Iodurarea acetonei . . . . .	347
Lucrarea 4. Hidroliza acetatului de etil în mediu acid . . . . .	352
<b>D. Cataliza omogenă prin ionii ai metalelor tranzitorii și combinațiile lor complexe . . . . .</b>	<b>359</b>
Lucrarea 1. Cataliza omogenă prin compași complecși de bicarbonat de mangan(II) . . . . .	359
Lucrarea 2. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II) . . . . .	372
Lucrarea 3. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin compași amoniacali de cupru(II) . . . . .	383
Lucrarea 4. Determinarea cineticii catalizatorului în sistemul $Mn(II) - \alpha, \alpha\text{-dipiridil} - H_2O_2$ . . . . .	390
Lucrarea 5. Determinarea cineticii catalizatorului în sistemul $Mn(II) - \alpha, \alpha\text{-dipiridil} - H_2O_2$ . . . . .	396
Lucrarea 6. Studiul cineticii reacției de oxidare a peroxidului de hidrogen prin compași de nichel(II) cu monoetanolamină . . . . .	402
<b>E. Cataliza eterogenă . . . . .</b>	<b>407</b>
Lucrarea 1. Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen . . . . .	407
Lucrarea 2. Studiul reacției de iodare a etanolului la temperaturi diferite . . . . .	413

Lucrarea 3. Descompunerea catalitică eterogenă a metanolului . . . . .	417
F. Cataliza enzimatică, reacții oscilante . . . . .	420
Lucrarea 1. Cinetica și mecanismul reacției de hidroliză catalitică a p-nitroanilină-N-benzonil-L-argininei cu tripsina . . . . .	420
Lucrarea 2. Reacții oscilante . . . . .	424
Lucrarea 3. Dizolvarea marmurii în acid clorhidric . . . . .	428
Lucrarea 4. Descompunerea termică a permanganatului de potasiu . . . . .	433

BIBLIOGRAFIE . . . . .	44
------------------------	----

### Secțiunea III. ELECTROCHIMIE

Capitolul III.1. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICA A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI . . . . .	442
III.1.1. Noțiuni teoretice de bază . . . . .	442
III.1.2. Conductibilitatea electrică a soluțiilor neapoase de electrolit . . . . .	445
III.1.3. Dependența conductivității echivalente de temperatură . . . . .	447
III.1.4. Legea diluției a lui Ostwald . . . . .	448
Lucrarea 1. Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electrolit . . . . .	449
Lucrarea 2. Studiul dependenței conductivității electrice a soluțiilor de electrolit de concentrație . . . . .	452
Lucrarea 3. Studiul dependenței temperaturii asupra conductivității echivalente a soluțiilor de electrolit în apă și în soluții în solvenți organici . . . . .	454
III.1.5. Titrarea conductometrică . . . . .	456
Lucrarea 4. Determinarea potențialului echivalent și a concentrației soluțiilor de electrolit prin titrare conductometrică . . . . .	459
Lucrarea 5. Determinarea solubilității și a coeficienților termodinamici de dizolvare a unor săruri greu solubile prin metoda conductometrică . . . . .	461
Capitolul III.2. NUMERE DE TRANSPORT AL IONILOR ÎN SOLUȚII . . . . .	460
III.2.1. Definiția numerelor de transport . . . . .	462
III.2.2. Metoda Hittorf . . . . .	466
Lucrarea 1. Determinarea numerelor de transport ai ionilor din soluția de acid sulfuric . . . . .	470
Lucrarea 2. Determinarea numerelor de transport ai ionilor din soluția apoasă de clorură de potasiu . . . . .	472
III.2.3. Metoda suprafețelor mobile . . . . .	473
Lucrarea 3. Determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile . . . . .	476
Capitolul III.3. TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ . . . . .	476
III.3.1. Tensiunea electromotoare a elementelor galvanice . . . . .	477
III.3.2. Termodinamica sistemelor electrochimice reversibile . . . . .	481
III.3.3. Tipuri de electrozi . . . . .	484
III.3.4. Cелule galvanice . . . . .	489
Lucrarea 1. Determinarea tensiunii electromotoare a unui element galvanic . . . . .	492
Lucrarea 2. Determinarea dependenței de temperatură a f.e.m. a celulei galvanice și calcularea funcțiilor termodinamice ale reacției ce are loc în celulă . . . . .	499

Lucrarea 3. Determinarea factorului de activitate prin măsurători de t. e. m.	507
III.3.5. Titrarea potențiometrică	504
Lucrarea 4. Determinarea potențiometrică a constantei de aciditate a unui acid slab	509
Lucrarea 5. Determinarea funcțiilor termodinamice ale reacției redox prin titrare potențiometrică	514
Lucrarea 6. Potențialul de difuzie în celule galvanice de concentrație constituite din electrozi de specie a II-a	516
Lucrarea 7. Solubilitatea hidroxizilor și pH-ul de precipitare	517

## Capitolul III.4. CINETICA ELECTROCHIMICĂ 520

III.4.1. Viteza reacțiilor electrochimice: suprațensiunea la electrozi	520
III.4.2. Cinetica electrochimică pe electrodul picător de mercur	525
III.4.3. Maximele pe curbele polarografice	531
III.4.4. Metoda polarografică în condițiile cinetice mixte	532
III.4.5. Celula polarografică și metoda obținerii polarogramelor	535
Lucrarea 1. Tensiunea de descompunere și potențialul de descărcare	538
Lucrarea 2. Studiul de cinetică pe celula de difuzie de concentrație a speciei ce se reduce	541
Lucrarea 3. Studiul de cinetică pe celula de difuzie de concentrație a speciilor ce se oxidează la suprafața de mercur și timpul de viață al picăturii	542
Lucrarea 4. Studiul cinetic de descărcare a ionilor $H_3O^+$ pe electrodul picător de mercur	542
Lucrarea 5. Influența structurii stratului dublu electric asupra vitezei de descărcare a ionilor $H_3O^+$	542
Lucrarea 6. Influența prezenței și absenței oxigenului asupra curbelor polarografice	543
III.4.6. Stadiul cineticii electrochimice pe electrodul disc rotitor	543
BIBLIOGRAFIE	544

## Secțiunea IV. Chimie coloidală

### Capitolul IV.1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE 546

IV.1.1. Obiect chimiei coloidale. Caracteristica generală a sistemelor disperse	546
---	-----

### Capitolul IV.2. FIZICOCHEMIA SUPRAFEȚELOR 548

IV.2.1. Fenomene superficiale generale	550
IV.2.1.1. Partea arie a suprafețelor de separație. Termodinamica stratului superficial	550
IV.2.1.2. Fenomene de umectare și de capilaritate	556
IV.2.1.3. Metode de măsurare a tensiunii superficiale	562
Lucrarea 1. Variația tensiunii superficiale a lichidelor pure cu temperatura. Determinarea energiei totale a stratului superficial	5
Lucrarea 2. Influența straturilor de adsorbție asupra capacității de umectare. Determinarea energiei de adeziune	570
Lucrarea 3. Determinarea tensiunii superficiale la granița de separație lichid—lichid. Regula lui Antonov	574

<b>Capitolul IV 3. FENOMENE DE ADSORBȚIE</b>	<b>575</b>
IV 3.1. Generalități	575
IV 3.2. Adsorbția pe suprafața lichidelor	578
IV 3.3. Regula lui Traube-Ducloz	584
IV 3.4. Izoterma straturilor subțiri	585
IV 3.5. Adsorbția din soluții pe suprafețe solide	587
IV 3.6. Adsorbția electroliților. Schimbul ionic	591
Lucrarea 4. Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții la interfața lichid-aer	595
Lucrarea 5. Studiul capacității de adsorbție (activității superficiale) a substanțelor tensioactive care aparțin unei serii omoloage	597
Lucrarea 6. Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții pe suprafața unui adsorbant solid. Determinarea suprafeței specifice a adsorbantului	598
Lucrarea 7. Adsorbția acizilor organici din soluții pe suprafața adsorbantului solid	599
Lucrarea 8. Adsorbția coloranților din soluții apoase pe suprafața carbonului activ	601
Lucrarea 9. Studiul adsorbției de schimb prin metoda potențiometrică	603
Lucrarea 10. Studiul echilibrului adsorbției de schimb	605
<b>Capitolul IV 4. OBTINEREA ȘI PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE</b>	<b>607</b>
IV 4.1. Prepararea solilor liofobi prin condensare	607
IV 4.2. Obținerea solilor prin dispersare	612
IV 4.3. Metode de purificare a solilor	614
Lucrarea 11. Prepararea și purificarea soluțiilor coloidale	616
<b>Capitolul IV 5. PROPRIETAȚILE CINETIC MOLECULARE ALE SISTEMELOR DISPERSE</b>	<b>620</b>
IV 5.1. Mișcarea browniană	621
IV 5.2. Difuzia	622
IV 5.3. Echilibrul de sedimentare	625
IV 5.4. Sedimentarea. Analiza de sedimentare	629
Lucrarea 12. Analiza de sedimentare a unei suspensii în câmpul gravitațional	633
<b>Capitolul IV 6. PROPRIETAȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE</b>	
IV 6.1. Difuzia și absorbția luminii în sistemele coloidale	634
IV 6.2. Metode optice de studiere a sistemelor coloidale	635
Lucrarea 13. Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică	641
Lucrarea 14. Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care nu este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică	643
<b>Capitolul IV 7. PROPRIETAȚILE ELECTROKINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE</b>	<b>644</b>
IV 7.1. Fenomene electrokinetice. Structura stratului dublu electric	644
Lucrarea 15. Determinarea potențialului electrokinetic al soluției de hidroxid feric prin metoda electroforetică	654

Lucrarea 16. Determinarea punctului izoelectric al gelatinei	655
Capitolul IV.8. STABILITATEA ȘI DISTRUGEREA SISTEMELOR DISPERSE	659
IV.8.1. Bazele teoriei contemporane DLVO a coagulării	659
Lucrarea 17. Determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol liofob și stabilizarea lui cu substanțe macromoleculare	666
Lucrarea 18. Studiarea fenomenului coagulării duble (serii neregulate de coagulare) prin metoda fotoelectrocolorimetrică	671
Capitolul IV.9. SISTEME MICROETEROGENE	673
IV.9.1. Emulsii	673
IV.9.2. Spume	676
Lucrarea 19. Prepararea și inversarea emulsiilor	679
Lucrarea 20. Obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice	680
Lucrarea 21. Prepararea spumei și studierea stabilității ei	681
Lucrarea 22. Determinarea presiunii capilare în canalele Plateau Gibbs ale spumei	682
Capitolul IV.10. COLOIZI DE ASOCIAȚIE	684
Lucrarea 23. Determinarea CCM	690
Lucrarea 24. Studiarea capacității de solubilizare a compusului tensioactiv	693
Lucrarea 25. Determinarea balanței hidrofil-lipofile (BHL)	695
Capitolul IV.11. PROPRIETĂȚILE STRUCTURAL-MECANICE ALE SISTEMELOR DISPERSE	696
IV.11.1. Noțiuni de vîscozitate și reologie. Structura și proprietățile reologice ale sistemelor disperse	696
IV.11.2. Metode de determinare a vîscozității	702
Lucrarea 26. Verificarea aplicabilității formulei lui Einstein	706
Lucrarea 27. Studiarea vîscozității unui lichid structural prin metoda viscozimetriei capilare	707
BIBLIOGRAFIE	711
Anexa I	712
Anexa II	39
Anexa III	742
Anexa IV	743
Anexa V	745
Anexa VI	748

# TERMODINAMICA CHIMICĂ

---

## **Capitolul 1.1**

### **TERMOCHIMIA**

#### *1.1.1. Considerații generale*

Majoritatea proceselor fizice și chimice sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură. Determinarea directă a acestor variații ale energiei termice se realizează, în principal, prin metode calorimetrice. Studiul efectelor calorice (termice) ale proceselor chimice, precum și ale proceselor de dizolvare, diluare sau transformare de fază reprezintă obiectul termochimiei. Măsurătorile calorimetrice ale cantității de căldură și ale capacităților calorice pot fi folosite pentru evaluarea entalpiei libere (energie Gibbs), mărime termochimică fundamentală pentru caracterizarea echilibrului chimic și a sensului de desfășurare a unui proces. De asemenea, prin măsurarea variației de temperatură care apare ca urmare a unei reacții chimice exoterme sau endoterme între un component ce trebuie dozat și un reactiv corespunzător, se poate determina concentrația substanței studiate (metodele termometrică și entalpică).

Multe dintre variațiile de energie care însoțesc procesele fizico-chimice pot fi măsurate direct experimental, prin metode calorimetrice, dar pot fi de asemenea evaluate indirect, utilizând alte tipuri de măsurători. Astfel, căldura de vaporizare poate fi determinată din măsurători ale presiunii de vaporilor ale substanței date la diferite temperaturi, iar căldura de reacție se poate obține din măsurători ale constantei de echilibru la mai multe temperaturi. Studiul termic al sistemelor permite obținerea unor informații utile privind relațiile dintre structura moleculară și proprietățile termodinamice.

Alături de metodele de determinare experimentală a efectelor calorice, s-au dezvoltat și metodele de calcul al acestora, pe baza cunoașterii valorilor căldurilor de formare sau ale căldurilor de com-



bustie ale participanților la reacție, precum și ale energilor de legătură corespunzătoare.

#### 1.1.1.1 Efect caloric (termic) Relații de definiție și metode de determinare

Într-un sistem închis în care are loc o reacție chimică, deși masa sistemului rămâne constantă, variază concentrația componentilor sai. Dacă într-un asemenea sistem are loc o singură reacție chimică, se poate scrie ecuația stoichiometrică sub forma generală

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \dots + \nu_J R_J = \nu_{J+1} P_{J+1} + \nu_{J+2} P_{J+2} + \dots + \nu_C P_C \quad (1.1.)$$

în care  $R_1, R_2, \dots, R_J$  reprezintă reactanții,  $P_{J+1}, P_{J+2}, \dots, P_C$  produșii de reacție, iar  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_C$  sunt coeficienții stoichiometrici ai participanților la reacție. Ecuația (1.1) exprimă legea conservării numărului de atomi de un anumit tip, reacția chimică implicând doar regrouparea atomilor de la structurile specifice reactanților în structuri specifice produșilor de reacție. Legea proporțiilor definite arată că variațiile numărului de moli al tuturor participanților la reacție se găsesc în același raport ca cel al coeficienților stoichiometrici respectivi. Dacă  $dn_1, dn_2, \dots, dn_J$  reprezintă scăderea numărului de moli ai reactanților, iar  $dn_{J+1}, dn_{J+2}, \dots, dn_C$  creșterea numărului de moli ai produșilor de reacție, într-un timp infinitesimal  $dt$ , atunci se poate scrie că:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_J}{\nu_J} = \frac{dn_{J+1}}{\nu_{J+1}} = \dots = \frac{dn_C}{\nu_C} = d\xi \quad (1.2)$$

dacă se considera semnul minus pentru coeficienții stoichiometrici ai reactanților și plus pentru coeficienții stoichiometrici ai produșilor de reacție, mărimea  $\xi$  fiind denumită grad de avansare al reacției. Deci, pentru oricare participant  $i$  la reacție se poate scrie relația:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad (1.3a)$$

sau

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi \quad (1.3b)$$

care, prin integrare între valorile  $t=0$  (când numărul de moli este egal cu  $n_i$ ) și un timp  $t$  (când numărul de moli este  $n$ ), devine:

$$(n - n_0) = \nu_i \xi \quad (1.4)$$

respectiv

$$\frac{(n_i - n_{0i})}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi \quad (1.5)$$

Deci, dacă reacționează (respectiv se formează) un număr de moli  $\Delta n_i$  egal cu coeficientul stoichiometric  $\nu_i$ , atunci  $\xi = 1$ , adică gradul de avansare al reacției variază cu o unitate.

Efectul caloric izobar-izoterm al unei reacții chimice reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem și mediul exterior atunci când reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici (adică  $\xi=1$ ), la  $P$  și  $T$  constante și deci va fi definit prin variația:

$$(dQ/d\xi)_{P,T} \quad (1.6)$$

Cum, conform principiului I al termodinamicii, în condiții izobar izoterm  $dH_{P,T}=dQ_{P,T}$ , unde  $H=H(P,T,\xi)$ , rezultă că efectul caloric (termic), definit de ecuația (1.6) este tocmai variația stoechiometrică a entalpiei la  $P$  și  $T$  constante, notată cu  $\Delta H_r$ :

$$\Delta H_r = (\partial H / \partial \xi)_{P,T} = (dQ/d\xi)_{P,T} \quad (1.7)$$

Din ecuația (1.7) se observă că atunci când reacționează un număr de moli diferit de valoarea coeficientului stoechiometric, cantitatea de căldură care însoțește procesul dat este:

$$Q_{P,T} = \xi \cdot \Delta H_r \quad (1.8)$$

Dacă se definește entalpia de formare a unei substanțe, ca fiind variația entalpiei în reacția de formare a unui mol din compusul respectiv din elementele componente, în starea lor cea mai stabilă  $\Delta H_{f,r}$ , și se alege ca stare de referință starea de element în forma sa cea mai stabilă, atunci pentru o temperatură dată  $T$ :

$$\Delta H_{r,T} = \sum v_i \cdot \Delta H_{f,T}(i) \quad (1.9)$$

Pentru starea standard (presiunea standard  $P^0=1$  atm, starea de component pur și proprietăți ideale pentru gaze și reale pentru lichide și solide), efectul caloric standard de reacție la temperatura  $T$ ,  $\Delta H_{r,T}^0$ , va fi:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \sum v_i \cdot \Delta H_{f,T}^0(i) \quad (1.10)$$

De obicei, entalpiile standard de formare sunt tabelate la 25°C, astfel încât efectul termic va fi:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum v_i \Delta H_{f,298}^0(i) \quad (1.11)$$

De remarcat că efectul caloric standard  $\Delta H_{r,T}^0$  este funcție exclusiv de temperatură și diferă de  $\Delta H_{r,T}$  datorită efectelor energetice care apar la amestecarea componentilor în cadrul sistemului de reacție, chiar dacă reacția are loc la presiunea de 1 atm.

Dacă în cazul reacțiilor în fază gazoasă diferența dintre cele două mărimi poate fi neglijată, în cazul reacțiilor în fază lichidă, efectul caloric al proceselor de dizolvare este relativ mare, încât nu mai poate fi neglijat. Astfel efectul caloric al unei reacții în soluție va fi dat de ecuația

$$\Delta H_r = \Delta H_r^0 + \sum v_i \cdot \Delta H_{\text{diz},i} \quad (1.12)$$

unde  $\Delta H_{\text{diz},1}$  reprezintă căldura integrală de dizolvare a substanței i pentru o concentrație dată a soluției obținute și trebuie determinată experimental (vezi definiția riguroasă a acestor efecte de dizolvare și diluare în lucrarea de laborator).

Conform legii lui Kirchhoff, efectul caloric variază cu temperatura după reacția:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \sum_i \nu_i C_{mP,i}^0 dT \quad (1.13)$$

unde  $C_{mP,i}^0$  reprezintă capacitatea calorică molară la presiune constantă a participantului i la reacție.

Un tip special de reacție este reacția de combustie însoțită de o degajare de căldură care se exprimă cantitativ prin căldura de combustie  $\Delta H_c$ , definită ca fiind cantitatea de căldură corespunzătoare arderii complete a unui mol de substanță în oxigen la o presiune și temperatura date. Căldura de combustie este tabelată pentru multe substanțe, de obicei, la presiunea de 1 atm și temperatura de 298 K, notată cu  $\Delta H_{c,298}^0$ .

Pentru reacțiile care decurg la volum și temperatură constante se definește efectul caloric izocor-izoterm

$$\Delta E_r = (\partial E / \partial \xi)_{V,T} = (dQ/d\xi)_{V,T} \quad (1.14)$$

unde  $E$  este energia internă. Întrucât  $H = E + PV$  și variația volumului amestecului de reacție este datorat, practic, componentilor gazoși, admiși ca având comportare ideală, rezultă:

$$\Delta E_r = \Delta H_r - RT (\sum \nu_i)_{\text{gaze}} \quad (1.15)$$

astfel încât  $\Delta E_r$ ,  $\Delta H_r$  doar pentru reacții care nu sunt însoțite de variația numărului de moli

### 1.1.2 Capacitate calorică (termică)

Capacitatea termică medie (denumită încă și capacitate calorică medie) a unui corp sau a unui sistem de masă  $m$ , în intervalul de temperatură  $\Delta T$ , notată cu  $\bar{C}$ , reprezintă cantitatea de căldură necesară sistemului (cedată de sistem) pentru a și mări (micșora) temperatura cu un grad, în intervalul dat de temperatură  $T_1$ — $T_2$ :

$$\bar{C} = Q / (T_2 - T_1) = Q / \Delta T \quad (1.16)$$

Când intervalul de temperatură devine foarte mic, tinzând spre zero, limita acestui raport reprezintă capacitatea calorică a corpului dat la temperatura  $T$ :

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (Q / \Delta T) = (dQ/dT) \quad (1.17)$$

unde  $dQ$  reprezintă o cantitate de căldură foarte mică. Capacitatea

termică a lichidelor și gazelor depinde de temperatură după ecuații de tipul

$$C = a + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 \quad (1.18)$$

sau

$$C = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (1.19)$$

valorile constantelor  $a$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $a$ ,  $b$  și  $c$  fiind tabelate pentru multe substanțe pe intervale de temperatură

Pentru substanțele solide la temperaturi medii și mari, practic, capacitatea termică nu depinde de temperatură, dar la temperaturi mici, apropiate de 0 K, această dependență este de forma:

$$C = a \cdot T^3 \quad (1.20)$$

$a$  fiind o constantă explicitată de teoria Debye. Capacitatea termică medie se poate defini în funcție de capacitatea termică, dependentă de temperatură, sub forma.

$$C = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT \quad (1.21)$$

Corespunzător unității de masă, se definește capacitatea termică masică  $c$ , iar pentru un mol de substanță capacitatea termică molară,  $C_m$ :

$$c = C/m \text{ și } C_m = C/n = C/(m/M) \quad (1.22)$$

Unde  $n$  reprezintă numărul de moli din substanța dată, de masă molară  $M$ . Dacă încălzirea se realizează la volum constant, atunci se definește capacitatea termică la volum constant, notată cu  $C_v$ , și, respectiv, la presiune constantă se definește capacitatea termică  $C_p$ . Cum la  $V = \text{const}$ , conform principiului I al termodinamicii,  $(dQ/dT)_v = (\partial U/\partial T)_v$ , iar la  $P = \text{const}$   $(dQ/dT)_p = (\partial H/\partial T)_p$ , rezulta că

$$C_{mv} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v; \quad C_{mp} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.23)$$

Între  $C_{mp}$  și  $C_{mv}$  se pot deduce relațiile de legătură

$$(C_{mp} - C_{mv}) = \left[ V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.24)$$

și

$$(C_{mp} - C_{mv}) = \left[ P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.25)$$

Pentru un gaz perfect, deoarece energia internă este independentă de volum,  $(\partial U/\partial T)_v = 0$  și de asemenea  $(\partial H/\partial P)_T = 0$ , din ec. (1.24) și (1.25) rezultă

$$(C_{mp} - C_{mv}) = R \quad (1.26)$$

Unde  $R$  este constanta generală a gazelor. Valorile capacităților termice se pot determina experimental din măsurători calorimetrice sau, pentru gaze ideale și solide cristaline, se pot calcula pe baza

cunoașterii formei funcției de partiție. Pentru un sistem cu comportare ideală capacitatea termică va fi, în funcție de relația de aditivitate

$$C_P = \sum n_i \cdot C_{mPi} \quad (1.27)$$

unde  $n$  reprezintă numărul de moli din componentul  $i$ , iar  $C_{mPi}$  capacitatea termică molară a componentului,  $i$  din sistem. Dacă amestecul are comportare neideală, atunci

$$C_P = \sum n_i \bar{C}_{mPi} \quad (1.28)$$

unde mărimea  $\bar{C}_{mPi}$  reprezintă contribuția unui mol de substanța  $i$  la capacitatea termică totală a amestecului și este denumită capacitatea termică molară parțială. Aceasta mărime se poate defini astfel:

$$\bar{C}_{mPi} = (\partial C_P / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (1.29)$$

### 1.1.3 Elemente de calorimetrie. Principii. Tipuri de calorimetre

Determinarea experimentală a efectelor termice (calorice) se realizează, în principal, prin măsurator calorimetric, dar se pot utiliza și măsuratori ne-calorimetrice. Experimente calorimetrice au ca scop măsurarea variațiilor de energie internă sau de entalpie care însoțesc trecerea sistemului de la o stare la alta, cum ar fi încălzirea sistemului (în absența transformărilor de fază sau a reacțiilor chimice), tranziția de fază a sistemului (topire, vaporizare etc.), desfasurarea unor reacții chimice în cup sistem și existența unor procese fizico-chimice (adsorbție, desorbție) etc. Se pot determina deci calorimetric căldura de amestecare, căldura de vaporizare, căldura de adsorbție, căldura de reacție etc. Iar cunoașterea cât mai precisă a efectelor termice stă la baza optimizării proiectării unor procese industriale, precum și a obținerii unor informații privind structura moleculară. Ca urmare, tehnica calorimetrică s-a dezvoltat continuu, pentru a se putea realiza adevărate măsurări efectelor termice ale diferitelor tipuri de procese, în prezent fiind modernizată prin utilizarea unor tehnici noi de automatizare și calcul electronic.

În literatura de specialitate sunt prezentate o serie mare de calorimetre, iar clasificarea lor se poate face după diverse criterii, dintre care cel mai important este cel al conductibilității termice a pereților sau a schimbului de căldură între calorimetru și mediul exterior. Din acest punct de vedere se deosebesc calorimetre neizotermice și calorimetre izoterme.

1. Calorimetrul neizoterm. În calorimetrul neizoterm cantitățile de căldură sunt estimate prin variațiile de temperatură pe care le determină. Valoarea  $\Delta T$  este corectă dacă nu există schimb de căldură între calorimetru și mediul exterior; acest schimb se poate





Unul dintre vase se folosește ca sistem de referință, iar al doilea conține sistemul de studiat. Este recomandat ca în vasul de referință să se utilizeze un sistem asemănător cu sistemul de studiat (de exemplu solventul pur). Cele două calorimetre pot fi menținute în decursul determinării la o aceeași temperatură, prin încălzire electrică controlată în vasul de reacție sau în vasul de referință, în funcție de efectul termic al procesului studiat. Dacă fiind că schimbul de căldură între cele două calorimetre este nul, iar schimbul de căldură cu mantaua este identic, energia electrică consumată pentru compensare este egală cu variația de energie în transformarea studiată. Sistemul de calorimetre duble permite măsurarea foarte exactă a diferenței de temperatură care apare între cele două vase calorimetrice după desfășurarea procesului energetic studiat.

Microcalorimetrele permit măsurarea unor variații mici de temperatură sau a unor cantități mici de căldură, fiind construite pe baza modelului diferențial, cu utilizarea unor asocieri de termocupluri sau termistoare cu sensibilitate mare. Complexitatea construirii unor astfel de sisteme de precizie este legată de necesitatea eliminării unor efecte termice provocate de evaporări, condensări, frecări datorită agitării, schimbului de căldură cu mediul exterior, precum și a utilizării unor instrumente foarte sensibile de măsurare a variațiilor de temperatură.

**4. Descrierea unor calorimetre uzuale. a) Calorimetru izoterm clasic.** Calorimetrul izoterm clasic este calorimetrul cu gheață realizat de Bansen și prezentat schematic în figura 1.1. Procesul are loc în vasul *A*, iar în mantaua *B* se află un amestec de gheață și

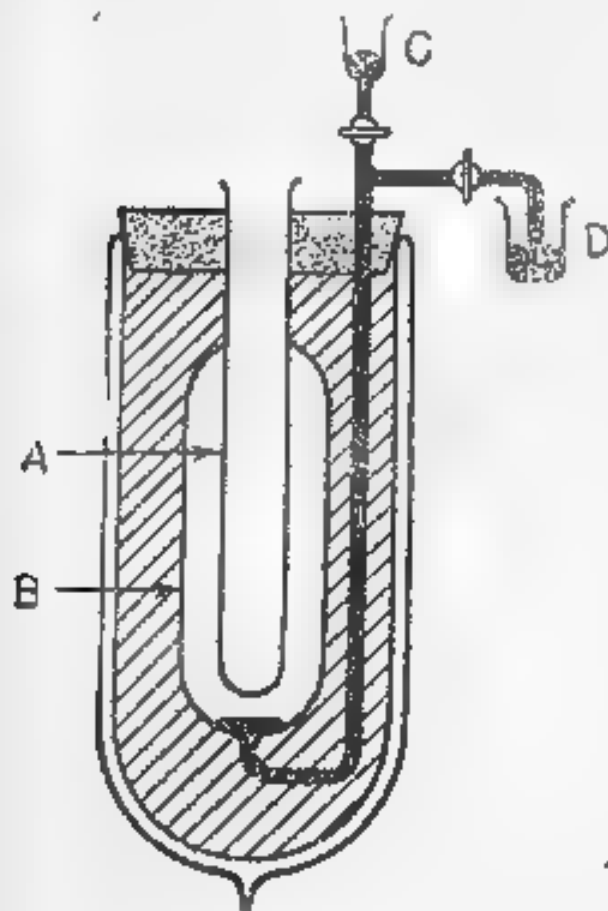


Fig. 1.1. Calorimetrul cu gheață

apa. Partea inferioară a tubului *B* este conectată, printr-un intermediu unui tub de sticlă îngust, cu un rezervor de mercur *C* și, printr-un tub capilar, cu un vas înalt *D* cu mercur care poate fi cântărit. Tubul *B* este introdus într-un amestec de gheață și apă aflat într-un vas Dewar. Dacă în vasul *A* are loc o reacție exotermă, căldura degajată în reacție este prelucrată de amestecul de apă și gheață din înălțimea *B* provocând topirea unei cantități cunoscute de gheață. Căldura degajată în reacție este astfel măsurată prin măsurarea fenomen controlat prin descreșterea înălțimii de mercur în vasul *B*. Temperatura se menține constantă la 0°C în cursul reacției. În cazul unei reacții endoterme în vasul *A*, căldura absorbită de la amestecul de gheață și apă aflat în tubul *B* va condice la înghețarea unei cantități de apă și deci la dilatarea amestecului și ridicarea mercurului în capilar, ceea ce creșterea masei de mercur în vasul *D*.

Soluiile de calura cu exteriorul este practic neglijabilă prin pierderea unor cantități izoterme ale sistemului astfel încât aparatul poate fi folosit la efectuarea reacțiilor exotermice și endoterme.

Dezavantajul de a putea fi folosit numai la 0°C este compensat prin faptul că se pot folosi substanțe care se topesc la temperaturi diferite (p. t. = 24°C), (p. t. = 40°C), (p. t. = 60°C), (p. t. = 70°C), (p. t. = 76°C), naftalină (p. t. = 80°C) etc.

b) Calorimetru izoterm cu compensare electrică. Dacă în procesul studiat se schimbă căldura, electrolitul se scurge și temperatura poate fi compensată prin încălzire electrică controlată a sistemului, până când acesta revine la temperatura inițială. Avantajul utilizării acestui tip de calorimetru în studii procesuale este că este constantă temperatura de măsurare și că este posibil să se realizeze o compensare capacitativă între calorimetru și sistemul de reacție. Variația de temperatură în timpul reacției este astfel determinată prin efectul Joule al curentului electric ce străbate rezistența interstită în sistemul de reacție. Metoda nu implică corecții de temperatură, fiind eliminate erorile de interval în metoda anterioră. Schema unui astfel de calorimetru izoterm este rețutată în figura 1.2.

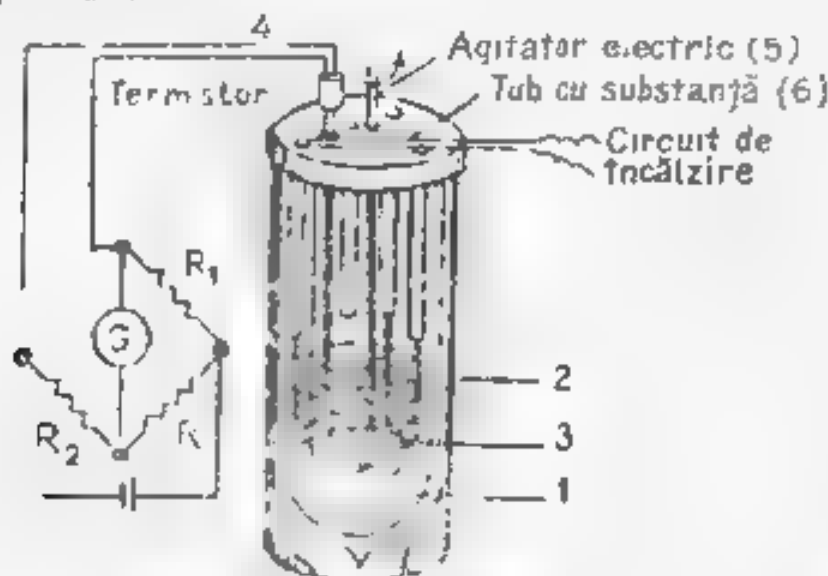


Fig. 1.2 Calorimetru izoterm cu compensare electrică

1) este izolat, se desăsoara într-un vas Dewar izolat, cu mediul exterior printr-un material izolan<sup>2</sup>, astfel încât schimbul de căldură cu exteriorul este neglijabil. Agitatorul dintr-o pompă interioară asigura răciră a temperaturii și amestecarea reactanților. Vitza de agitare trebuie acesa totuși astfel încât agiterea să provoace un curent nu prin frecare. În vasul calorimetric sunt montate existența de încălzire  $I$ , termistorul  $\theta$  și tubul cu reactant  $\theta$ . Termistorul utilizează două ca senzori de temperatură, este conectat la o patra rezistență din brațele unei punți Wheatstone care compune existențele cu valoare cunoscută  $R_1$  și  $R_2$  și rezistența variabilă  $R_3$ . În procesul încălzirii temperatura în vasul  $I$  scade, iar în același timp termistorul  $\theta$  se răcește și se produce dezechilibrul rezistenței Wheatstone. În vasul Dewar se pune o cantitate corectă de reactant (în cazul dizolvării, solventul) și se asamblează calorimetrul, după care se pune în funcțiune agitatorul. Se ajustează valoarea rezistenței  $R$  astfel încât să se realizeze echilibrul punții, moment la care galvanometrul  $G$  arată zero, sau o citire apropiată de zero și se notează exact acest punct de referință pentru determinările ulterioare. Valoarea reactantului (sau substanța dizolvată în cazul dizolvării) se introduce în fiola  $\theta$ , iar procesul endoterm care are loc, conduce la scăderea temperaturii, ca urmare,

termistorul  $\theta$  scade, termistorul  $\theta$  se dezechilibrează, puntea scade și ca prin deviația acului galvanometrului de la poziția zero. Pentru a crea un curent electric controlat, prin rezistența de încălzire  $I$ , se va conecta la ansamblul de căldură electrica dusă la creșterea temperaturii. Încălzirea electrică va fi condusă până în momentul în care diviziunea galvanometrului va indica poziția de echilibru a punții, ceea ce arată că temperatura sistemului a revenit la valoarea sa inițială. Se notează timpul total de încălzire  $\tau$ . Citind valoarea  $U$  (în volți) și intensitatea  $I$  (în amperi), în scara de zero ale de măsură există în circuitul de încălzire  $I$ , cunoscând timpul de încălzire  $\tau$  (în secunde), se poate afla cantitatea de căldură  $Q$  spata de rezistența de încălzire (în Joule) și a nume

$$Q = UI\tau = P\tau$$

unde  $P$  este puterea măsurată direct la un wattmetru, care este puterea  $P = UI$  circuitului de încălzire în local voltmetrului și ampermetrului.

Deoarece alături de agitare este neglijabil, atunci cantitatea de căldură disipată este egală numai cu cantitatea de căldură absorbită în procesul dat. De menționat că în locul termistorului se poate utiliza un termometru Beckmann, încălzirea programată a sistemului realizându-se până în momentul când mercurul în capilară revine la nivelul existent înainte de deșeurarea procesului endoterm.

c) **Calorimetrul neizoterm.** În acest caz procesul studiat are loc într-un vas bine izolat de mediu înconjurător, astfel încât variația creșterii (sau scăderii) de temperatură care apare în sistem, datorită căldurii degajate (sau absorbite) în procesul dat, să poată co-

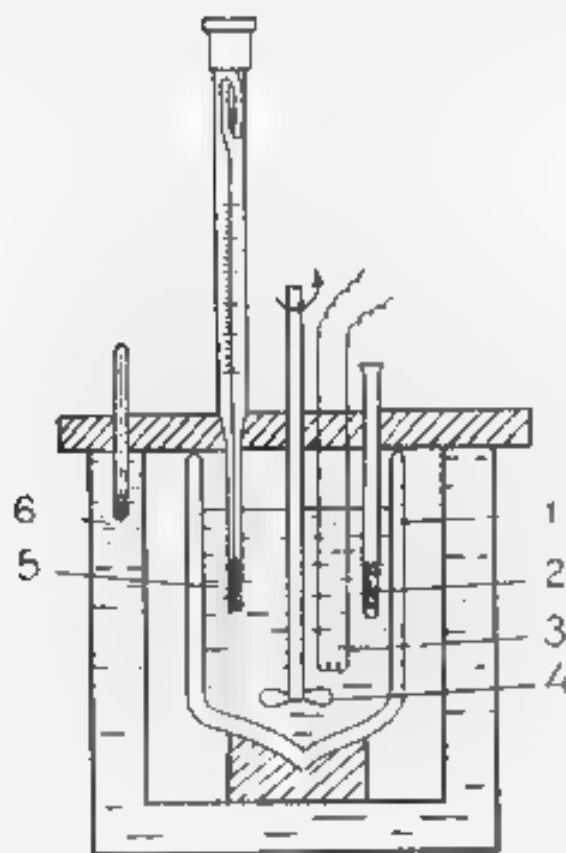


Fig. 13. Schema unui calorimetru neizoterm cu manta termostată

duce la calculul acestor efecte termice, după determinarea prealabilă a capacității calorice a sistemului. Deoarece efectul termic depinde de temperatura, experiența se conduce astfel în at această variație de temperatură să nu fie mai mare de câteva grade, ceea ce se poate realiza prin mărirea capacității calorice a sistemului calorimetric.

În figura 13 este prezentat schematic un calorimetru neizoterm cu manta termostată. Acesta constă dintr-un vas calorimetric 1, introdus într-un vas manta 6, în care se găsește un lichid (în particular apă) la temperatură constantă.

Vasul calorimetric poate fi un pahar obișnuit de sticlă sau de material plastic, dar, de obicei, se utilizează un vas special cu pereți dubli argințați (vas Dewar). În vasul Dewar se pune unul dintre reactanți (sau solvent în cazul dizolvării), iar al doilea reactant (sau substanța dizolvată) se introduce în fiola 2, care poate avea diverse forme, în funcție de tipul de proces studiat. Prin capacul vasului în lichidul calorimetric se introduce rezistența de încălzire 3, câlătorul 4 și termometrul 5 pentru măsurarea valorii  $\Delta T$ . De menționat că, pentru determinarea cu precizie a variației de temperatură, se folosesc termometrele Beckmann, dar și termistoare sensibile în domeniul dat de temperatură. Rezistența de încălzire 3 servește pentru eliberarea electrică a calorimetrului (afilarea valorii experimentale  $\Delta T$  și a sistemului pe cale electrică). Dacă se utilizează alta metodă pentru determinarea capacității calorice (de exemplu reacția cu efect caloric cunoscut), atunci

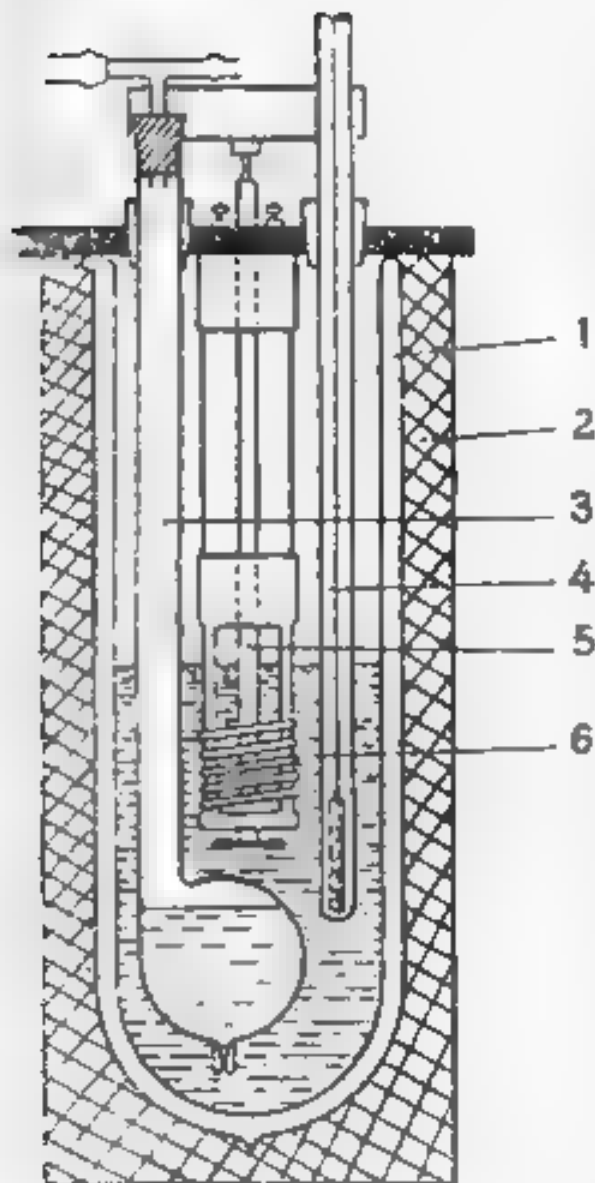


Fig. 14 Calorimetru adiabetic

sistemul calorimetric nu mai este prevăzut cu încălzire electrică.

În mod obișnuit, în laboratoarele de chimie fizică, se utilizează însă un calorimetru neizoterm, în care izolarea termică a vasului de reacție de mediul înconjurător se face prin materiale izolante, cum ar fi vată de sticlă, polistirenul expandat etc. În acest fel schimbul de căldură al amestecului de reacție cu mediul înconjurător este redus la minimum, calorimetrul fiind cunoscut sub numele de calorimetru adiabetic. Schema de principiu a acestui tip de calorimetru este prezentată în figura 1.4. Calorimetrul adiabetic este compus din vasul Dewar 1, introdus într-o manta de protecție 2, umplută cu material izolant. În lichidul din vasul Dewar, care constituie unul dintre participanții la procesul energetic studiat, se introduc fiola cu al doilea participant la reacție 3, termometrul Beckmann sau termistorul 4, agitatorul 5 și rezistența de încălzire 6 (în cazul când se face etalonarea electrică a sistemului calorimetric).

Fiola 3 care conține substanța ce trebuie adăugată peste lichidul

din vasul Dewar, la momentul declanșării procesului, poate să fie sub diverse forme, în funcție de sistemul studiat. În figura 1.5 se prezintă câteva forme posibile ale acestui tub, utilizate uzual.

Fiolele de tip *a* și *b*, utilizate, de obicei, pentru solide, permit curgerea solidului, 2 prin spargerea fundului fiolei cu ajutorul sârmei 1. În cazul *a* fundul tubului este format dintr-un strat subțire de parafină 3, iar în cazul *b* este un strat foarte subțiat de sticlă. Pentru lichide se folosesc, de obicei, fiole de tipul *c* și *d* din care lichidul va fi trimis peste partenerul de reacție (din vasul Dewar) prin crearea unei suprapresiuni. De menționat că unul dintre reactanți, nu se poate păstra, până la momentul amestecării, într-o fiolă aflată în exteriorul calorimetrului, comunicând cu calorimetrul prin tubul 1 care patrunde prin capacul calorimetrului (fiola de tip *e*). Fiola este termostatăată la o temperatură dată, foarte apropiată de cea a lichidului din vasul Dewar, lichidul din fiolă va fi adăugat peste cel din vasul de reacție prin deschiderea robinetului 2.

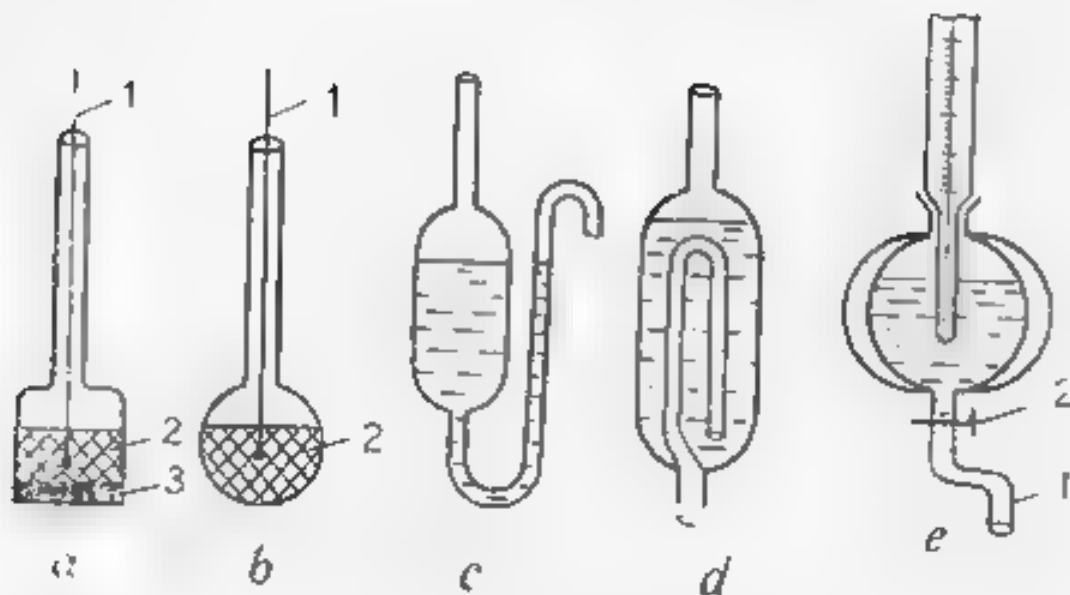


Fig. 15. Fiole pentru reactant

**d) Bomba calorimetrică.** Un tip special de calorimetru neizoterm este cel utilizat la determinarea căldurii de combustie a substanțelor lichide și solide – calorimetrul Berthelot-Mahler Parr – denumit în mod obișnuit «bomba calorimetrică». Proba este combustionată la volum constant într-un recipient cu pereți groși din oțel inoxidabil care constituie bomba calorimetrică propriu zisă, în atmosfera de oxigen, la 20–30 atm (figura 16).

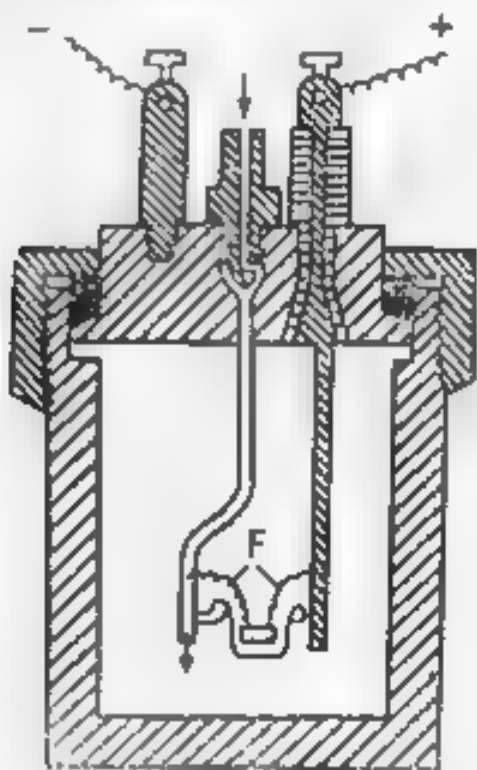
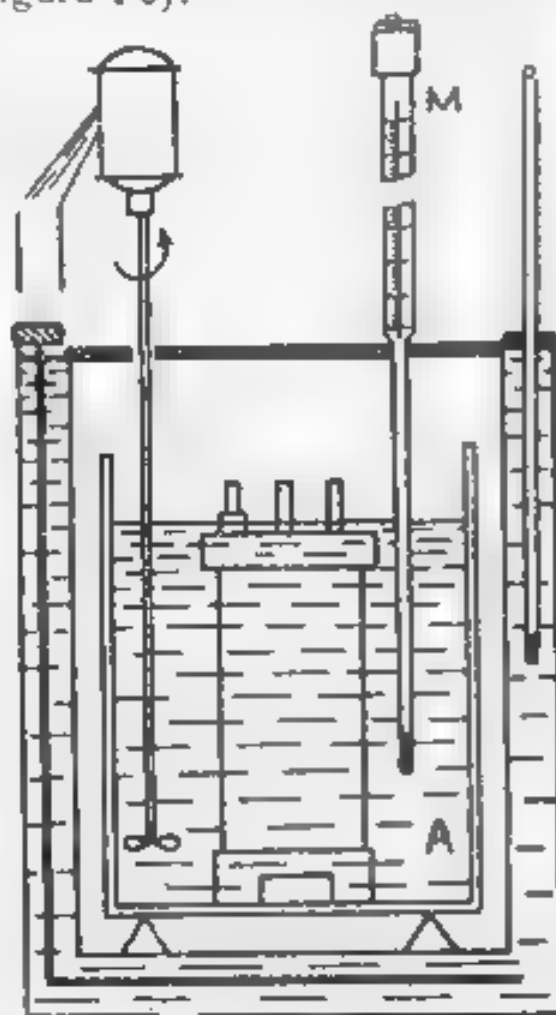


Fig. 16. Bomba calorimetrică

Fig. 17. Calorimetrul Berthelot-Mahler-Parr





În interior se află suspendat un creazet mic din aliaj sau metal inoxidabil, în care se introduce substanța de studiat și anume solidele sub formă pastilată, iar lichidele volatile într-o fiolă cu pereți subțiri care se sparg ușor. După închiderea bombei, cu măsurile de precauție corespunzătoare unui recipient sub presiune acea a se umple cu oxigen, dezlocuind aerul prin umpleri și goliri succesive cu ajutorul unui ventil. Apoi se introduce în vasul calorimetric *A* (figura 17) ce conține o cantitate de apă distilată, măsurată exact și aleasă astfel încât să acopere complet bomba calorimetrică. După atingerea echilibrului termic al sistemului calorimetric, sesizat prin indicarea unei înălțimi constante a mercurului la termometrul Beckmann *M*, se produce aprinderea substanței prin încălzirea electrică a unui conductor sau țire de fier *F* (figura 16). Arderca rapidă a substanței este însoțită de o degajare de căldură care este transmisă, practic, instantaneu apei din vasul calorimetric, înregistrându-se o creștere de temperatură  $\Delta T$  la termometrul Beckmann. Cunoscând capacitatea calorică a sistemului *C*, printr-o determinare anterioară, pe o substanță cu căldură de combustie cunoscută, se poate calcula căldura de combustie a substanței la volum constant, din care se poate calcula apoi căldura de combustie izobară.

Variante moderne ale bombei calorimetrice sunt caracterizate prin automatizarea sistemului de control al temperaturii în manta cu apă, pentru realizarea unei adiabaticități riguroase a sistemului. Calorimetrul cu manta adiabatică tip OQ-203, livrat de firma LABOR MIN (Ungaria), utilizarea termistoarelor pentru măsurarea variațiilor de temperatură și a unor programe de calcul pentru determinarea căldurii de combustie (calorimetrul automat tip KL-10, PRECYZIA — Polonia).

#### 1.1.4. Calcule calorimetrice

Determinarea cantității de căldură degajată sau absorbită într-un proces dat, prin măsurători calorimetrice se bazează pe relația

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C \, dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum m_i \cdot c_i \cdot dT \quad (1.30)$$

unde *C* — capacitatea calorică (termică) totală a ansamblului calorimetric (vas, agitator, încălzitor și sistemul de studiat), *T* și *T* — temperaturile inițială și, respectiv, finală ale sistemului.

Capacitatea calorică totală este o sumă a capacităților calorice ale tuturor componentelor prezente, adică:

$$C = \sum m_i c_i$$

unde *m* — masa unui component *i*, *c* — căldura sa specifică. Dacă se separa părțile constructive ale calorimetrului (vas, agitator, ter-

monetru încălzitori) de partea ce se referă la sistemul de studiat, atunci se poate scrie:

$$C = C_{\text{sistem}} + C_{\text{calorimetru}} = C_{\text{sistem}} + K \quad (1.31)$$

unde  $C_{\text{calorimetru}} = K$  - capacitatea calorică a tuturor părților constructive ale calorimetrului (constanta calorimetrului);  $C_{\text{sistem}}$  - capacitatea calorică a sistemului de studiat. Ca urmare, ecuația (1.30) devine:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} (C_{\text{sistem}} + K) dT \quad (1.32)$$

și admitând că  $K$  nu depinde de temperatură, se poate scrie

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_{\text{sistem}} \cdot dT + K (T_f - T_i) \quad (1.33)$$

Capacitatea calorică a sistemului de studiat  $C_{\text{sistem}}$  la presiune constantă va depinde de temperatură și de gradul de avansare a reacției, astfel încât evaluarea riguroasă a mărimii  $Q$  din (1.33), prin calorimetrie, este dificilă. Pentru domenii mici de temperatură se poate admite însă că  $C_{\text{sistem}}$  are o valoare constantă, prin urmare ecuația (1.33) se scrie simplu:

$$Q = (C_{\text{sistem}} + K) \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T \quad (1.34)$$

unde  $C$  reprezintă valoarea medie a capacității calorice pe domeniul dat de temperatură. La presiune constantă se poate scrie deci:

$$Q_P = \Delta H = C_P \cdot \Delta T = (C_{P,\text{sistem}} + K) \cdot \Delta T \quad (1.35)$$

Conform ecuației (1.35), rezultă că, pentru determinarea cantității de căldură care se absoarbe sau se degajă într-un proces ce are loc la  $P = \text{const.}$ , este necesară cunoașterea valorii capacității calorice și a variației de temperatură care însoțește acest proces.

Relația (1.35) sugerează posibilitatea de calcul al capacității calorice  $C_P$  și anume prin realizarea unui proces energetic al cărui efect termic este cunoscut în instalația calorimetrică dată. Astfel, furnizând ansamblului calorimetric o cantitate de căldură cunoscută  $Q_{\text{etalon}}$  și măsurând experimental creșterea de temperatură produsă de aceasta  $\Delta T_{\text{etalon}}$ , se poate calcula  $C_P$ , adică:

$$C_P = Q_{\text{etalon}} / \Delta T_{\text{etalon}} \quad (1.36)$$

Această etalonare se poate face utilizând o substanță a cărei căldură de dizolvare sau de combustie este cunoscută, o reacție cu efect caloric cunoscut sau o încălzire electrică controlată. Valoarea constantei calorimetrului  $K$  se poate obține și pe baza ecuației sale de definiție:

$$K = \sum (m_i \cdot c_i)_{\text{calorimetru}}$$

care au fost masele părților componente ale calorimetrului și căldurile specifice ale materiilor corespunzătoare. Această metodă este determinată cunoscută și metoda de calcularea capacității calorice și a valorii timpului necesare pentru capacitatea calorică a calorimetrului.

Pentru calcularea celei de-a treia term a unui proces este foarte necesar să se cunoască capacitatea calorică, care și variația de temperatură  $\Delta T$ , care este măsura curent de bază în calorimetrie. Dacă s-ar putea realiza un echilibru termic al sistemului înaintea începerii în perioada inițială necesară de realizare procesului energetic, astfel să rămână constantă și temperatura în perioada în care se realizează procesul, la o temperatură constantă, aceasta înseamnă că variația de temperatură  $\Delta T$  ar fi zero, deoarece din aceste două valori. În cazul în care însă, în timpul schimbului de energie între sistem și mediul exterior, prevalează procesul de evaporare a lichidului sau a electrolitului, proces de agitare lichidului, variația de temperatură va conține și contribuția acestor procese secundare. Se impune deci eliminarea acestor termeni ale proceselor secundare care risolose înaintea procesului și contribuția valorii corecte a variației de temperatură.

Pentru a determina valoarea corectă  $\Delta T$  datorată exclusiv procesului, trebuie să se identifice metoda grădă sau numărul de corectare a rezultatelor experimentale. După asamblarea sistemului, închiderea și pornirea agitatorului, se așteaptă câteva minute până când se înregistrează cu precizie a temperaturii (care a unei măriți proporționale cu concentrația) la intervale de un minut sau două sau secunde. Dacă variația de temperatură cu timpul este de ordinul  $10^{-3}$  graduri Celsius, se înregistrează perioada inițială (de aproximativ 7 minute) și se deduce valoarea procesului energetic (lucru, amestecare, încălzire electrică, reacție chimică), înregistrându-se astfel în perioada principală care este înregistrată de o creștere (sau scădere) exponențială a temperaturii, care, în interval de timp, dependent de tipul de proces, se atinge o valoare maximă (sau minimă) a temperaturii, marcând astfel valoarea perioadei principale. Când în continuare valorile temperaturii se constată o valoare de variație a sa mult mai mică, ceea ce caracterizează perioada lină a determinării.

Se reprezintă grafic temperatura în funcție de timp pentru procesul selectat în care se poate obține variația  $\Delta T$  corectată, procesul la o interpolare grafică adecvată. Astfel, în cazul unei reacții rapide care are loc cu degajare de căldură (de exemplu reacția de oxidare a hidrogenului), forma depinde de tipul de proces și de condițiile de măsurare și este singura care este prezentată în figura 18, unde se arată și metoda de interpolare grafică. Dependența  $T = f(t)$  în perioadele inițială și lină este, practic, liniară astfel că se extrapolază dreptele respective până ce intersectează verticala dusă de la timpul corespunzător jumătății intervalului de timp ce caracterizează perioada principală. Se obține valoarea corectă pentru  $\Delta T$  ca fiind egală cu:

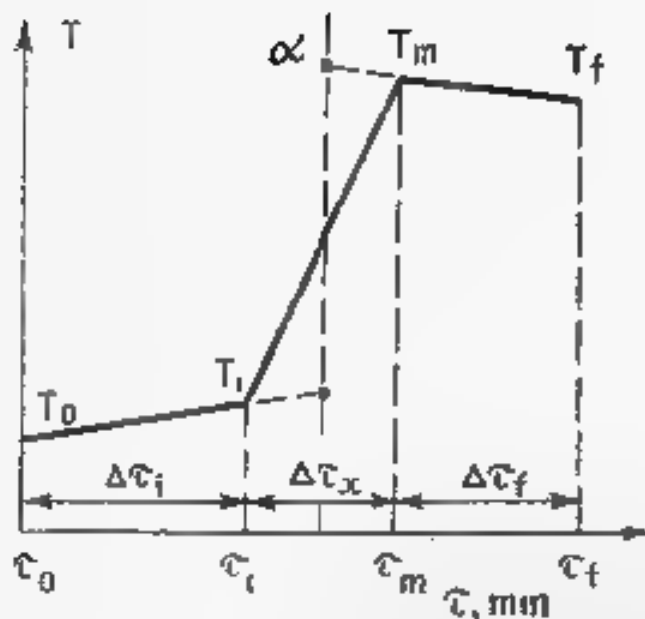


Fig. 18 Diagrama  $T-\tau$  pentru o reacție exotermă rapidă

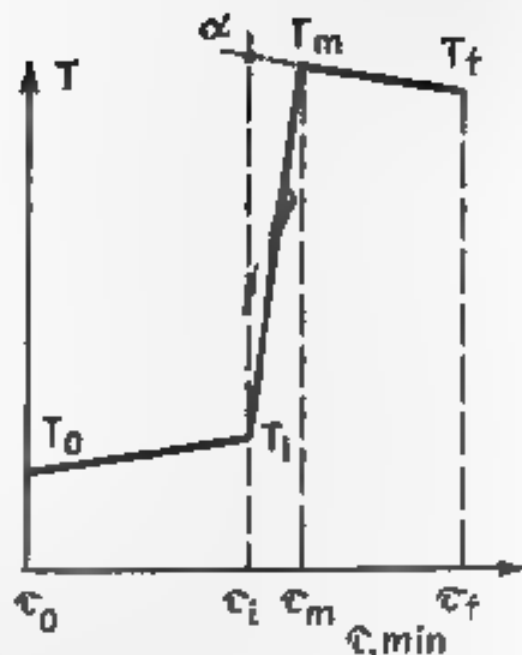


Fig. 19 Diagrama  $T-\tau$  pentru o reacție exotermă foarte rapidă

$$\Delta T = T_m - T_i \quad (1.37)$$

Această operație de interpretare grafică poate fi exprimată prin următoarea ecuație de calcul:

$$\Delta T = (T_m - T_i) + \delta T \quad (1.38)$$

unde:  $T_m$  valoarea maximă a temperaturii,  $T_i$  temperatura la sfârșitul perioadei inițiale;  $\delta T$  corecția de temperatura datorată schimbului de căldură cu mediul exterior. Aceasta este dată de relația

$$\delta T = -\frac{\Delta \tau_x}{2} \left[ \frac{(T_i - T_0)}{\Delta \tau_i} + \frac{(T_f - T_m)}{\Delta \tau_f} \right] \quad (1.39)$$

unde:  $\Delta \tau_i$ ,  $\Delta \tau_x$  și  $\Delta \tau_f$  — duratele perioadelor inițială, principală și, respectiv, finală,  $(T_i - T_0)/\Delta \tau_i$  — viteza de variație a temperaturii în perioada inițială,  $(T_f - T_m)/\Delta \tau_f$  — viteza de variație a temperaturii în perioada finală. Dacă procesul este foarte rapid, atunci variația de temperatură poate fi obținută printr-o interpolare grafică ca cea prezentată în figura 19, obținând variația de temperatură  $\Delta T = (T_m - T_i)$ , calculul numeric corespunzător este

$$\Delta T = (T_m - T_i) - \Delta \tau_x (T_i - T_m) / \Delta \tau_i \quad (1.40)$$

În literatura de specialitate se întâlnesc diverse moduri de calcul al valorii corecte  $\Delta T$ , în funcție de tipul de calorimetru utilizat și de rapiditatea cu care se desfășoară procesul studiat.

## 1.1.2. Lucrări de laborator

A Obținerea efectelor termice ale proceselor fizice și chimice din măsurători calorimetrice

### A1 CAPACITATE CALORICE ȘI CALDURI DE AMESTECARE

#### Lucrarea 1

#### Determinarea capacității calorice (termice)

Calcularea cantității de căldură care are loc în procesul de schimb termic (1.1.1), implică cunoașterea capacității termice a sistemului, calorimetru  $C_{cal}$ , adică măsurarea raportului dintre variația temperaturii  $\Delta T$  și capacitatea termică a sistemului  $\Delta Q$  studiat în calorimetru  $C_{cal} = \Delta Q / \Delta T$ . Sistemul de studiat poate fi o substanță pură sau un amestec.

1. Determinarea constantei calorimetrului  $K$ . Etapa oare a aparatului. Determinarea valorii  $K$  se poate face prin etalonarea aparatului pe călduri electrice, în urma măsurării unui proces, cunoscut ca fiind

**Metoda electrică.** Această metodă presupune existența unui circuit electric  $Q = I^2 \cdot R \cdot t$ , în care  $I$  este intensitatea curentului electric,  $R$  rezistența și  $t$  timpul de trecere a curentului în circuit. În vasul calorimetric se introduce un câldor de căldură de apă la care masa este  $m_1$ , cu o temperatură  $t_1$  și se conectează la un circuit electric. După atingerea unui echilibru termic se așteaptă ca termometrul să se stabilizeze și apoi se citește valoarea temperaturii din marmură. După timp  $t$  curentul electric este întrerupt și se așteaptă din nou la stabilirea echilibrului termic. După aceasta se citește din nou valoarea temperaturii din marmură. Dacă se cunoaște valoarea de rezistență la care va trece curentul  $R$  și valoarea timpului de trecere  $t$  (V.1.1.1) și  $V$  (V.1.1.2) se poate afla căldura care a fost dată de temperatură corespunzătoare

termice prin care. Așadar, etalonarea se realizează astfel încât să se cunoască valoarea de temperatură de  $1^\circ \text{C}$  în  $1^\circ \text{C}$  gr. Dacă se cunoaște valoarea de temperatură  $t_1$  se deschide circuitul electric și se citește în continuare valoarea temperaturii din marmură. Se observă că, după atingerea unei valori minime, temperatura se stabilizează, adică începe să se stabilizeze (existența echilibrului termic). Acest gen de variație care poate fi verificată, verificarea temperaturii din marmură indică faptul că se va obține dintr-o variație de temperatură  $\Delta T$  se va obține dintr-o variație de temperatură  $\Delta Q = I^2 \cdot R \cdot t$ , prin care se poate afla valoarea  $K$  (V.1.1.1) și  $V$  (V.1.1.2).

Din valorile  $U$ ,  $I$ ,  $t$  se calculează, conform legii Joule, cantitatea de căldură furnizată de rezistența de încălzire  $R$

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t = U \cdot I \cdot t = P \cdot t \quad (3)$$

unde  $R$  - rezistența,  $P$  - puterea, capacitatea calorică a ansamblului calorimetric (termometrul din calorimetru și a celei studiate, amantului, rezistența de încălzire, agitator) prin care se poate afla căldura în vas, vor fi calculate astfel

$$C_P = Q^{el} / \Delta T^{el} = U \cdot I \cdot t / \Delta T^{el} \quad (1.40)$$

Pe de altă parte:

$$C_P = (C_{P,a} + K) = m_a \cdot c_{P,a} + K \quad (1.41)$$

unde  $m_a$  - masa apei din calorimetru;  $c_a$  - căldura sa specifică. Ecuația (1.41) permite deci calculul constantei calorimetrului  $K$ .

$$K = (C_P - m_a \cdot c_{P,a}) = (U \cdot I \cdot t / \Delta T^{el}) - m_a \cdot c_{P,a} \quad (1.42)$$

Cunoscând ca  $c_{P,a} = 4,184 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$  și masa apei  $m_a$  kg, se poate calcula  $K$ ,  $\text{J} \cdot \text{grad}^{-1}$ . Se fac 5-6 determinări și se face o medie a valorilor obținute.

**Metoda bazată pe cunoașterea căldurii de dizolvare a unei sări.** În această metodă se poate folosi un calorimetru care nu este prevăzut cu rezistență de încălzire. În acest caz se procedează ca mai sus numai că, în locul operației de încălzire electrică, se procedează la dizolvarea unei sări a cărei căldură de dizolvare  $Q^{el}$  este cunoscută (de obicei KCl), măsurând experimental variația de temperatură  $\Delta T^{el}$  la dizolvarea sa în apă. Astfel:

$$Q^{el} = (m_{\text{soluție}} c_{\text{soluție}} + K) \cdot \Delta T^{el} \quad (1.43)$$

unde,  $m_{\text{soluție}} = (m_a + m_{\text{KCl}})$ ,  $c_{\text{soluție}}$  - căldura specifică a soluției, care, în prima aproximație, se înlocuiește cu căldura specifică a apei, având în vedere că soluția de KCl în apă obținută este diluată.

**2) Determinarea căldurii specifice a unui lichid pur.** Pentru determinarea căldurii specifice a unui lichid pur dat se procedează ca la determinarea constantei calorimetrului pe cale electrică numai că, în locul apei, se introduce lichidul de studiat. În acest caz:

$$C_P = (C_{P,\text{lichid}} + K)$$

și

$$Q = (C_{P,\text{lichid}} + K) \cdot \Delta T$$

Se determină experimental creșterea de temperatură  $\Delta T$ , provocată de încălzirea electrică controlată, în care  $Q = U \cdot I \cdot t$  și, cunoscând constanta calorimetrului  $K$ , dintr-o determinare anterioară, se poate calcula capacitatea calorică a lichidului, respectiv căldura sa specifică:

$$C_{P,\text{lichid}} = (C_P - K) = (U \cdot I \cdot t / \Delta T) - K \quad (1.44)$$

$$c_{P,\text{lichid}} = C_{P,\text{lichid}} / m_{\text{lichid}} \quad (1.45)$$

unde  $m_{\text{lichid}}$  este masa lichidului dat.

Valoarea  $C_{P,\text{lichid}}$  se obține ca o medie a, cel puțin, 5-6 determinări. De menționat că valorile obținute pentru capacitățile calorice și căldurile specifice corespund temperaturii inițiale de lucru, variația sa în timpul încălzirii fiind, practic, nesemnificativă pentru a influența asupra valorii capacității calorice.

**3) Determinarea căldurii specifice a unei soluții lichide.** Pentru

o substanță pură capacitatea calorică este în funcție doar de presiune și temperatură (sau volum și temperatură), în timp ce pentru o soluție valoarea sa va depinde și de concentrația soluției. Determinarea capacității calorice (respectiv a căldurii specifice) a unei soluții lichide se face utilizând o tehnică experimentală ca cea descrisă mai sus pentru un lichid pur. În acest caz în vasul calorimetric se introduce soluția de concentrație dată, masa soluției  $m_{\text{soluție}}$  fiind cunoscută. Cantitatea de căldură furnizată de rezistența  $R$  va fi utilizată pentru încălzirea soluției și calorimetrului și deci:

$$U \cdot I \cdot t = (C_{P, \text{soluție}} + K) \cdot \Delta T \quad (1.46)$$

astfel încât, știind valoarea constantei calorimetrului  $K$  obținută anterior (vezi paragraful 1), se pot calcula  $C_{P, \text{soluție}}$  și, respectiv, căldura specifică a soluției lichide de concentrație dată.

$$C_{P, \text{soluție}} = (U \cdot I \cdot t / \Delta T) - K \quad (1.47)$$

$$C_{P, \text{soluție}} = C_{P, \text{soluție}} / m_{\text{soluție}} = C_{P, \text{soluție}} \cdot V_{\text{soluție}} \cdot \rho_{\text{soluție}} \quad (1.48)$$

Se fac mai multe determinări, valoarea  $C_{P, \text{soluție}}$  obținându-se prin medierea valorilor obținute. Pentru experimente se pot folosi soluții apoase de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{HCl}$  etc.

4) **Determinarea capacităților calorice molare parțiale.** Pentru o soluție cu comportare ideală, care conține  $n_1$  moli din componentul 1 și  $n_2$  mol. din componentul 2, capacitatea calorică  $C_P^{\text{id}}$  este suma capacităților calorice ale celor doi componenți, adică:

$$C_P^{\text{id}} = n_1 C_{mP1} + n_2 C_{mP2} \quad (1.48)$$

unde  $C_{mP1}$  și  $C_{mP2}$  sunt capacitățile calorice molare ale celor doi componente în stare pură. Pentru un mod de soluție se obține:

$$\frac{C_P^{\text{id}}}{(n_1 + n_2)} = C_{mP, \text{soluție}}^{\text{id}} = X_1 C_{mP1} + X_2 C_{mP2} \quad (1.49)$$

unde  $X_1$  și  $X_2$  sunt fracțiile molare ale celor doi componenți.

Pentru o soluție binară cu comportare neideală ecuațiile (1.48) și (1.49) se adaptează prin utilizarea capacităților calorice molare parțiale corespunzătoare  $\bar{C}_{mP1}$  și  $\bar{C}_{mP2}$ , a căror semnificație este exprimată de ecuația (1.29):

$$C_P = n_1 \bar{C}_{mP1} + n_2 \bar{C}_{mP2} \quad (1.50)$$

respectiv,

$$C_{P, (n_1 + n_2)} = C_{mP, \text{soluție}} = X_1 \bar{C}_{mP1} + X_2 \bar{C}_{mP2} \quad (1.51)$$

Conform ecuației (1.29), capacitatea calorică molară parțială a unui component 1 dintr-o soluție reprezintă contribuția unui mol din acest component la capacitatea calorică totală a soluției, temperatura, presiunea și concentrația celorlalți componenți ai soluției rămânând, practic, constante astfel încât pentru cei doi componenți ai soluției binare, rezultă:

$$\bar{C}_{mP_1} = (\partial C_P / \partial n_1)_{T, P, n_2} \text{ și } C_{mP_2} = (\partial \bar{C} / \partial n_2)_{T, P} \quad (I 52)$$

Cunoscând valorile capacităților molare parțiale ale componentilor, se poate calcula, conform ecuației (I 50), capacitatea calorică totală a soluției. Dacă se consideră o soluție de molalitate  $m$ , atunci prin definiție, dacă  $m = n_2$ , rezulta că  $n_1 = 1000/M_1$  const., unde 1000 reprezintă numărul de grame de solvent în care se dizolvă cei  $n_2$  moli de substanță 2, astfel încât relația de definiție (I 52) devine:

$$\bar{C}_{mP_1} = (\partial C_P / \partial m)_{P, T} \quad (I 53)$$

Ecuația (I 50) se poate rescrie acum sub forma:

$$C_P = (1000/M_1) \bar{C}_{mP_1} + m C_{mP_2} \quad (I 54)$$

Așa cum sugerează ecuația (I 53), valoarea capacității calorice molare parțiale a componentului 2,  $\bar{C}_{mP_2}$ , se poate calcula determinând experimental valorile capacității calorice a soluțiilor  $C_P$  de diverse molalități  $m$  și calculând panta tangentei la curba  $C_P - m$  în punctul de molalitate data. Astfel, admitând că dependența  $C_P - m$  este de forma ce.ei date în figura 110, la molalitățile corespunzătoare punctelor  $M$  și, respectiv,  $N$ , valorile capacității calorice molare parțiale a componentului 2 vor fi:

$$\text{pentru } m_1: \bar{C}_{mP_2} = (\partial C_P / \partial m)_{P, T, n} = \operatorname{tg} \alpha_1$$

$$\text{pentru } m_2: \bar{C}_{mP_2} = (\partial C_P / \partial m)_{P, T, n} = \operatorname{tg} \alpha_2$$

Experimental, se vor prepara soluții de diverse molalități  $m$  ale unor săruri (exemplu: KI, NaCl, KNO<sub>3</sub> etc.), prin dizolvarea unui număr cunoscut de moli  $n_2$  (exemplu: 1, 2, 3, 4, ...) în 1000 g de

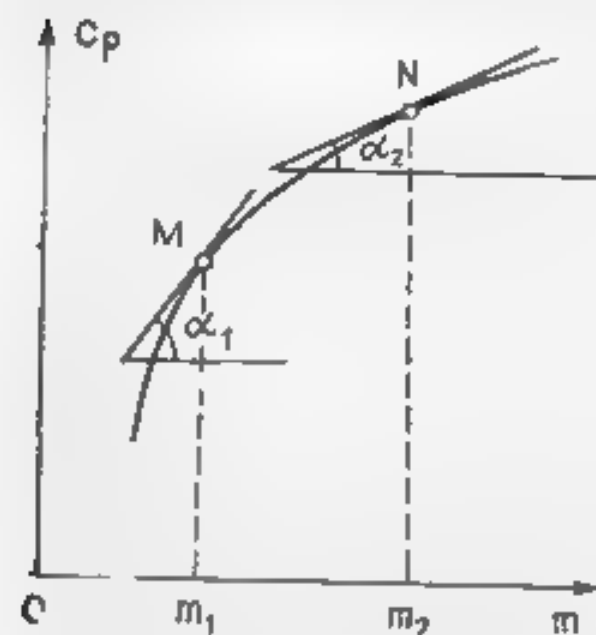


Fig. 110 Dependenta  $C_p$  de molalitate

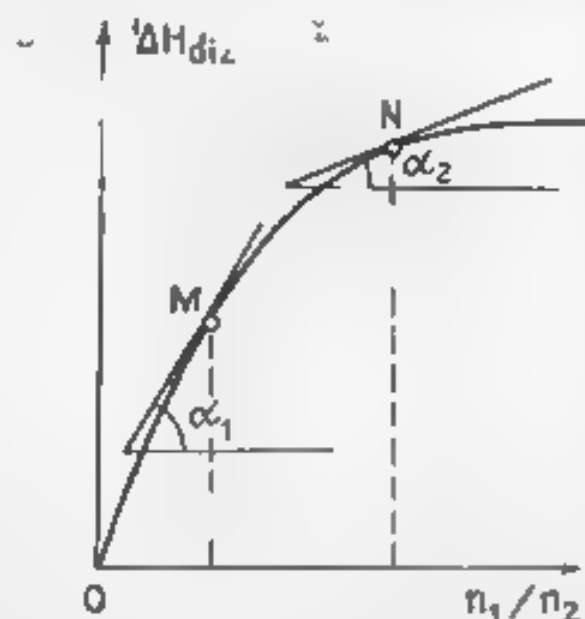


Fig. 111 Dependenta entalpiei integrate de dizolvare de concentrație pentru un proces endoterm



apă și se vor determina capacitățile calorice ale acestor soluții, utilizând procedeul descris în paragraful anterior. Reprezentând valorile obținute pentru  $C_p$  în funcție de molalitate, se obține o curbă. Ducând tangenta la curba obținută, la o valoare dată a molalității, din panta acesteia se află valoarea  $\bar{C}_{mP2}$  la molalitatea aleasă. Valoarea capacității ca orice molară parțială a componentului 1 se calculează utilizând ecuația de legătură între  $\bar{C}_{mP1}$  și  $\bar{C}_{mP2}$  pentru o soluție dată (vezi ecuația (1.54)), când se obține:

$$\bar{C}_{mP1} = \frac{C_p - m \cdot \bar{C}_{mP2}}{(1000/M_1)} \quad (1.55)$$

unde  $M_1$  este masa molară a apei, g/mol, dacă s-a lucrat cu soluții apoase. Valorile  $C_{pm1}$  și  $\bar{C}_{mP2}$ , obținute pentru diverse soluții, se pot reprezenta grafic în funcție de molalitatea soluției studiate. Datele se centralizează într-un tabel de forma:

Nr. del.	Molalitatea soluției, $m$	Densitatea soluției, $\rho$	Capacitatea calorică a soluției, $C_p$	Capacitățile calorice molare parțiale	
				$\bar{C}_{mP1}$	$\bar{C}_{mP2}$
1					
:					
:					
:					

## Lucrarea 2

### Determinarea entalpiilor de dizolvare și de diluare

Lucrarea are ca scop determinarea căldurii de dizolvare a unei sări în apă ( $\text{KNO}_3$ ) la concentrații diferite ale soluțiilor obținute. Din aceste date se calculează entalpia integrală de dizolvare, entalpia diferențială de dizolvare, entalpia integrală de diluție și entalpia diferențială de diluție.

#### Aspecte teoretice

Procesul de trecere a unei substanțe din stare pură în soluție dizolvarea — constă într-un proces de «distrugere» a rețelei substanței, urmat de solvatarea particulelor (atomii, molecule, ioni), prin interacțiunea cu moleculele de solvent. Pentru distrugerea rețelei se consumă o energie, în timp ce solvatarea este însoțită de o degajare de energie, procesul global putând fi atât exoterm, cât și endoterm. Astfel, dizolvarea în apă a  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este un proces exo-

term, iar dizolvarea  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$  este endotermă. Căldura de dizolvare variază în funcție de concentrația soluției formate, astfel încât un studiu complet trebuie să determine căldura de dizolvare în funcție de concentrația soluției obținute. În tabele se dau, de obicei, valorile căldurii de dizolvare corespunzătoare raportului molar solvit solvent egal cu 1/200.

Variația căldurii de dizolvare cu concentrația se poate explica prin natura diferită a interacțiunilor în soluțiile diluate față de soluțiile mai concentrate. Din punct de vedere termodinamic schimbul de căldură dintre sistem și mediul exterior, în cazul proceselor de dizolvare și diluare, poate fi caracterizat prin următoarele mărimi termodinamice

- entalpia (căldura) integrală de dizolvare,
- entalpia diferențială de dizolvare;
- entalpia integrală de diluție;
- entalpia diferențială de diluție

Entalpia integrală de dizolvare (efectul termic integral de dizolvare)  $\Delta H_{dz}$  reprezintă căldura schimbată de sistem cu mediul exterior la dizolvarea unui mol de solvit în  $n_1$  moli de solvent, la  $T, P$  constante, pentru a obține o soluție de concentrație dată. La dizolvarea a  $n_2$  moli de substanță în  $n_1$  moli de solvent, la  $T$  și  $P$  date, schimbul de căldură între sistem și mediul exterior va reprezenta căldura de dizolvare  $Q_{P,T}$  sau entalpia de dizolvare  $\Delta H_{dz}$ . Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația de entalpie la dizolvarea a  $n_2$  moli de substanță în  $n_1$  moli de solvent, la  $T$  și  $P$  constante, va fi:

$$Q_{P,T} = \Delta H_{dz} = H_{\text{soluție}} - H_{\text{componenti puri}} = (n_1 \bar{H}_{m1} + n_2 \bar{H}_{m2}) - (n_1 H_{m1} + n_2 H_{m2}) \quad (156)$$

unde,  $H_{m1}$  și  $H_{m2}$  entalpiile molare ale componentilor 1 și 2 în stare pură;  $\bar{H}_{m1}$  și  $\bar{H}_{m2}$  — entalpiile molare parțiale ale acestor componente în soluția dată. Ecuația (156) se poate rescrie astfel:

$$Q_{P,T} = \Delta H_{dz} = n_1 (\bar{H}_{m1} - H_{m1}) + n_2 (\bar{H}_{m2} - H_{m2}) \quad (157)$$

Prin împărțirea relației (157) la  $n_2$  se obține tocmai entalpia integrală de dizolvare:

$$\Delta H_{dz} = \frac{Q_{P,T}}{n_2} = \frac{\Delta H_{dz}}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_{m1} - H_{m1}) + (\bar{H}_{m2} - H_{m2}) \quad (158)$$

Căldura de dizolvare se determină experimental, prin măsurători calorimetrice, valoarea sa depinzând de compoziția soluției. Valorile  $\Delta H_{dz}$  sunt tabelate pentru diverse valori  $n_1$  (unde  $n_1$  corespunde valorii  $n_2=1$ ) sau pentru diverse valori ale raportului  $n_1/n_2$ , care exprimă deja faptul că  $n_1$  corespunde valorii  $n_2=1$ , precum și

n funcție de molalitatea soluției. În figura 111 se prezintă dependența efectului termic integral de dizolvare de  $n_1/n_2$  pentru un proces endoterm, variația fiind similară pentru un proces exoterm, dar cu valori negative pentru  $\Delta H_{diz}$ . În timp ce procesul de dizolvare presupune obținerea unei soluții din componente pure, formarea unei soluții de o concentrație dată se poate face și prin adăugare de solvent pur la o soluție mai concentrată, în acest caz fiind vorba de un proces de diluare (sau diluție).

Entalpia diferențială de diluare  ${}^d\Delta H_{dil}$ , reprezintă căldura schimbată între sistem și mediul exterior, la presiune și temperatură constante, la adăugarea unui mol de solvent la o cantitate suficient de mare de soluție de o concentrație dată (care conține un mol de substanță dizolvată), astfel încât concentrația soluției, practic, să nu varieze și poate fi definită pornind de la ecuația (157):

$${}^d\Delta H_{dil} = \left( \frac{\partial \Delta H_{diz}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2=1} (\bar{H}_{m1} - H_{m1}) \quad (159)$$

Conform ecuației (159), pentru determinarea valorii entalpice diferențiale de diluare la o concentrație dată, corespunzătoare punctului  $M$  din figura 11, se duce tangenta la curba experimentală în punctul  $M$  și panta acestei drepte reprezintă tocmai  $(\partial \Delta H_{diz} / \partial n_1)_{P, T, n_2=1}$ , adică entalpia diferențială de diluare la această concentrație:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \left( \frac{\partial \Delta H_{diz}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2=1} = {}^d\Delta H_{dil}$$

Pentru o altă concentrație, corespunzătoare punctului  $N$ , se va duce tangenta la curbă în acest punct și panta dreptei respective reprezintă entalpia diferențială de diluare la această nouă concentrație:

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \left( \frac{\partial \Delta H_{diz}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = {}^d\Delta H_{dil}$$

Entalpia diferențială de dizolvare (concentrare)  ${}^d\Delta H_{diz}$  se referă la căldura schimbată între sistem și mediul exterior la adăugarea unui mol de solvit, la  $T$  și  $P$  date, la o soluție de o concentrație dată, cantitatea de soluție fiind suficient de mare astfel încât această adăugare să nu modifice, practic, concentrația și poate fi definită pornind de la ecuația (157):

$${}^d\Delta H_{diz} = \left( \frac{\partial \Delta H_{diz}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = (\bar{H}_{m2} - H_{m2}) \quad (160)$$

Având în vedere relațiile de definiție (159) și (160), ecuația (158) se scrie:

$${}^i\Delta H_{diz} = (n_1/n_2) {}^d\Delta H_{dil} + {}^d\Delta H_{diz} \quad (161)$$

Relația (161) sta la baza calculării valorii  ${}^d\Delta H_{diz}$  într-o soluție de o concentrație dată, când rezultă:

$${}^d\Delta H_{diz} = {}^i\Delta H_{diz} - (n_1/n_2) \cdot {}^d\Delta H_{dil} \quad (1.62)$$

Deci conform ecuației (162), pentru o soluție de o concentrație dată (reprezentată prin punctul  $M$ ), valoarea entalpiei diferențiale de dizolvare,  ${}^d\Delta H_{diz}$ , se obține din entalpia integrală corespunzătoare  $\Delta H_d$  (determinată experimental) și valoarea pantei tangentei la curba respectivă în punctul  $M$ , care reprezintă tocmai căldura diferențială de diluție  ${}^d\Delta H_{dil}$ . Deci pe baza curbei de dependență a entalpiei integrale de dizolvare în funcție de  $n_1/n_2$ , se pot calcula valorile  ${}^d\Delta H_{diz}$  și  ${}^d\Delta H_{dil}$  pentru o concentrație dată. Entalpia integrală de diluare  $\Delta H_{dil}$  reprezintă variația entalpiei corespunzătoare unui mol de substanță dizolvată, când o soluție de o concentrație dată  $C_1$  a acestei substanțe este adusă la o concentrație mai mică  $C_2$  prin adăugare de solvent pur, la  $T$  și  $P$  constante. Entalpia integrală de diluție, corespunzătoare diluției de la  $C_1$  la  $C_2$ , este dată de diferența entalpiilor integrale de dizolvare corespunzătoare celor două soluții:

$$\Delta H_{dil} = {}^i\Delta H_{diz}(C_2) - {}^i\Delta H_{diz}(C_1) \quad (1.63)$$

Deci conform ecuației (163), entalpia integrală de diluare a unei soluții de concentrație corespunzătoare punctului  $M$ , până la o soluție mai diluată, corespunzătoare punctului  $N$  din figura (111), se va calcula din valorile entalpiilor integrale de dizolvare corespunzătoare celor două soluții.

### ***Aparatura și modul de lucru***

Căldura de dizolvare a  $\text{KNO}_3$  se poate determina utilizând a) un calorimetru adiabatic când se măsoară experimental variația de temperatură; b) un calorimetru izoterm cu compensare electrică când se va măsura cantitatea de energie necesară pentru revenirea sistemului la temperatura inițială.

a) Determinarea căldurii de dizolvare se poate realiza cu un calorimetru neizoterm în care eliminarea schimbului cu exteriorul se face utilizând materiale izolante adecvate (calorimetru adiabatic descris în figura 14). Se determină mai întâi constanta calorimetruului  $K$ , utilizând metoda electrică sau prin utilizarea unei sări cu căldură de dizolvare cunoscută, după care se vor efectua experiențe pentru studiul dizolvării  $\text{KNO}_3$  în apă, luând cantități diferite de sare. În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă  $m_a$ , în funcție de capacitatea calorimetruului, iar în fiola de sticlă o cantitate cunoscută de  $\text{KNO}_3$  ( $m_s$ ), se pornește agitarea și se află echilibrul termic al sistemului, citind temperatura din minut în minut în perioada inițială. Când s-a realizat o viteză constantă de variație a temperaturii, se adaugă sarea în apă (prin

spargerea fundului fiolei de sticlă) și, ca urmare, temperatura va scădea. Se citește temperatura până la stabilizarea sa, viteza de variație în perioada finală fiind de ordinul 0.005 grd/min. Se repetă operația cu alte cantități de sare, cu valorile de ordinul 1, 2, 3, 4, 5 și 8 g  $\text{KNO}_3$  pentru 400 ml de apă.

Valori  $\Delta T$  corecte se obțin grafic sau numeric, conform metodei descrise. Caldura de dizolvare se va calcula pentru fiecare determinare cu ecuația.

$$\Delta H_{\text{diz}} = [(m_a + m_s) c + K] \Delta T$$

c = ind. caldura specifică a soluției, care se considera egală cu cea a apei iar  $K$  se determină anterior. Pentru o determinare dată valoarea  $\Delta H_{\text{diz}}$  corespunde dizolvării a  $n_2$  moli de  $\text{KNO}_3$ , astfel încât ecuația integrală de dizolvare a  $\text{KNO}_3$  va fi.

$${}^{\circ}\Delta H_{\text{diz}} = (\Delta H_{\text{diz}}/n_2) = \Delta H_{\text{diz}}/(m_s/M_{\text{KNO}_3})$$

corespunzând unui anumit raport  $n_1/n_2$  și anume:

$$n_1/n_2 = (m_1/M_{\text{H}_2\text{O}})/(m_2/M_{\text{KNO}_3})$$

b) Determinarea caldurii de dizolvare a  $\text{KNO}_3$  se poate face utilizând un calorimetru izoterm cu compensare electrică (descrie în figura 1.2), deoarece procesul de dizolvare a  $\text{KNO}_3$  în apă este endotermic. Cantitatea de caldura absorbita la dizolvare se măsoară în acest caz printr-un procedeu de compensare a caldurii cu ajutorul unei încălziri electrice controlate, astfel încât temperatura sistemului să crească la valoarea sa dinainte de dizolvare. Prin trecerea unui curent electric de intensitate  $I$  (A), tensiune  $U$  (V) timp  $t$  (s) prin rezistența introdusă în vasul calorimetric, soluția se încălzește și revine la temperatura inițială, energia disipată va fi egală tocmai cu cu energia de dizolvare. Deci

$$Q_{P,T} = \Delta H_{\text{diz}} = n_2 \cdot {}^{\circ}\Delta H_{\text{diz}} = U \cdot I \cdot t \text{ (J)}$$

care se considera neglijabil lucrul mecanic de agitare.

Pentru măsurarea temperaturii se poate utiliza un termometru sau un termistor legat cu o pătră rezistență într-o punte Wheatstone, gazele fiind pompate datorat scăderii temperaturii soluției și anulați prin încălzire electrică controlată. Se cântăresc minimum șase probe de  $\text{KNO}_3$  în molarități (1, 2, 3, 4, 6, 8 fiecare), care se introduc pe rând în hola aflată în vasul de reacție conținând 400 ml apă distilată. După asamblarea sistemului calorimetric și pornirea a curenților care nu trebuie să fie prea puternici pentru a nu produce o eroră prin încălzire), se așteaptă echilibrul termic al sistemului și se notează temperatura inițială. Se adaugă proba de  $\text{KNO}_3$  care va cauza la scăderea temperaturii, mai rapidă la începutul dizolvării. Când temperatura a atins aproximativ un minimum se aprinde un curent electric prin rezistența și concomitent se pornește cronometrul. Încălzirea electrică va contrabalansa scăderea temperaturii astfel încât temperatura să revină încet la valoarea inițială. Când tem-

per se nu atinge valoarea inițială, se întrerupe încălzirea, opriri în aer la timpul  $t$  cronometrul, notându-se astfel timpul de încălzire. În practică, datorită existenței unei mari rezistențe la căldură treburile întrerupte cu puțin timp înaintea atingerii temperaturii inițiale.

Cunoscând valorile  $U$ ,  $I$  și  $t$ , precum și numărul de moli de  $KNO_3$  ( $n_2$ ) dizolvați, se poate calcula entalpia integrală de dizolvare:

$$^1\Delta H_{diz} = U I t / n_2$$

Determinările se repetă pentru soluții de alte concentrații, obținând valorile  $^1\Delta H_{diz}$  pentru diverse valori  $n_2$ . Valorile  $^1\Delta H_{diz}$  obținute la diverse concentrații, fie prin metoda a), fie prin metoda b), se reprezintă grafic în funcție de  $n_2$ , obținând o dependență ca cea exprimată în figura 114. Pe baza dependenței grafice obținute se poate calcula acum entalpia diferențială de diluție  $^d\Delta H_{diz}$ , conform ecuației (159). Deci se alege o concentrație dorită, corespunzătoare unui punct  $M$ , adică o anumită valoare  $n_2$ , careia îi corespunde o anumită valoare  $^1\Delta H_{diz}$ . Se dăce tangenta la curba în punctul ales și se calculează panta acesteia. Panta reprezintă totuși valoarea  $^d\Delta H_{diz}$  la concentrația dată.

Pentru a obține entalpia diferențială de dizolvare  $^d\Delta H_{diz}$ , la aceeași concentrație, se aplică ecuația (162), care presupune cunoașterea entalpiilor integrale de dizolvare și a entalpiilor diferențiale de diluție a aceleiași soluții, determinate mai înainte. Se procedează similar pentru celelalte concentrații.

Cunoscând entalpia integrală de diluție  $^1\Delta H_{dil}$  ce corespunde variației de entalpie la trecerea de la o soluție de concentrație  $C_1$  la o soluție de concentrație  $C_2$  prin adăugare de solvent, se face conform ecuației (163), în care  $C_1$  și  $C_2$  sunt două valori date pentru raportul  $n_1/n_2$ , de exemplu cele corespunzătoare punctelor  $M$  și, respectiv,  $N$ :

$$^1\Delta H_{dizM+N} = ^1\Delta H_{diz,N} - ^1\Delta H_{diz,M}$$

Valorile lui  $^1\Delta H_{diz,M}$  și  $^1\Delta H_{diz,N}$  se fac entalpii integrale de dizolvare corespunzătoare soluțiilor acesse. Datele se pot sistematiza sub forma unui tabel:

$n_1$ dat	$n_2$	$n_1/n_2$	$^1\Delta H_{diz}$ , J	$^1\Delta H_{dil}$ , J/mol	$^d\Delta H_{diz}$ , J/mol	$^d\Delta H_{dil}$ , J/mol	$^1\Delta H_{dil}$ , J/mol
--------------	-------	-----------	------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

Studiul efectelor termice ale proceselor de dizolvare și diluare se impune ca o etapă importantă în întocmirea bilanșurilor energetice ale proceselor tehnologice. Deoarece fenomenele de dizolvare și diluare însoțesc reacțiile chimice, cunoașterea efectelor termice ale acestor procese este necesară, de asemenea, pentru calcularea efectelor termice globale.

### Lucrarea 3

#### Determinarea entalpiei de amestecare a lichidelor

##### Aspecte teoretice

Termenul de amestecare este folosit de obicei, pentru cazul în care componentii din care se formează soluția sunt în aceeași stare de agregare, dar se poate folosi și pentru celelalte cazuri, incluzând deci și procesul de dizolvare. Entalpia (căldura) de amestecare reprezintă efectul termic care însoțește amestecarea a doi sau mai mulți componenți, la temperatura și presiune constante și deci conform ecuației (1.56):

$$Q_{p,T} = \Delta H^{am} = (n_1 \bar{H}_{m1} + n_2 \bar{H}_{m2}) - (n_1 H_{m1} + n_2 H_{m2}) \quad (1.64)$$

Pentru soluții cu comportare ideală  $\bar{H}_m = H_{m,i}$ , astfel încât valoarea căldurii de amestecare pentru acest tip de soluții este egală cu zero.  $\Delta H_{ideal}^{am} = 0$

Majoritatea soluțiilor se abat însă de la această comportare simplă, din cauza interacțiunilor care apar între moleculele componentilor amestecului. Natura și mărimea acestor interacțiuni determină valoarea și semnul entalpiei de amestecare astfel încât, din măsurători ale căldurii de amestecare, se obțin informații structural-termodinamice asupra sistemului dat. Entalpia de amestecare se poate determina calorimetric pentru o soluție dată, valoarea sa depinzând de concentrația soluției obținute. Dependența căldurii de amestecare de fracția molară a unui component  $\Delta H^{am}/(n_1 + n_2) - X_2$  este de forma unei parabole, care, pentru unele sisteme, este simetrică. În figura 1.12 se prezintă o asemenea dependență pentru un proces de amestecare endoterm.

Entalpia de amestecare se determină experimental, iar pentru unele sisteme cu comportare simplă se poate calcula ținând seama de interacțiunile care apar între moleculele din amestec față de cele existând în componenții puri. În cadrul tratării termodinamice a soluțiilor se demonstrează că entalpia de amestecare a unei soluții reale este egală tocmai cu entalpia de exces  $\Delta H^E$  a soluției date având în vedere definiția unei mărimi de exces:

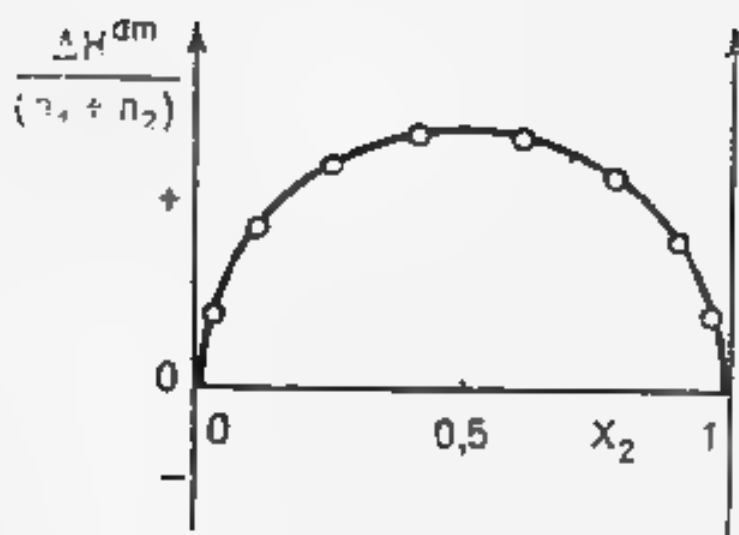


Fig. 112 Dependența caldurii de amestecare de fracția molară pentru un proces endoterm

$$\Delta H^E = \Delta H^{am} - \Delta H_{ideal}^{am} = \Delta H^{am} \quad (165)$$

### Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea căldurii de amestecare a două lichide, se poate folosi un calorimetru adiabatic obișnuit, care conține vas Dewar, agitator, rezistență de încălzire, folă pentru lichid, sau un aparat DITHERMANAL (produs în Ungaria) utilizând un program de calcul pentru calorimetrie. În vederea obținerii constantei calorimetrului se poate recurge la metoda electrică, la metoda bazată pe dizolvarea unei substanțe cu căldură de dizolvare cunoscută din tabele sau la metoda care apelează la experimentarea unei reacții a. cărui efect termic este cunoscut (de exemplu reacția de neutralizare sau reacția bază-acid). Operația de determinare a constantei calorimetrului se repeta de mai multe ori, până se ajunge la reproductibilitatea valorilor obținute.

După calcularea valorii constantei calorimetrului  $K$ , se determină căldura de amestecare, în condiții de  $P = 1 \text{ atm}$  și  $t = 25^\circ\text{C}$ . Pentru aceasta unul dintre componenți se introduce în vasul de reacție, iar al doilea într-o folă de tip *b*, *c* sau *d* (vezi fig. 15), dacă aceasta se plasează în interiorul vasului de reacție, sau de tipul *e*, dacă folia este, de fapt, o pâlnie termostatăă, aflată în exteriorul vasului de reacție și fixată în capacul acesteia. În primul caz ambele lichide vor avea aceeași temperatură, atât înainte de amestecare, cât și după amestecare, iar în cazul al doilea va fi identică doar temperatura lor finală. Desigur că este preferabil ca ambele lichide să



se pasate alături în vasul de reacție pentru a obține o valoare  $\Delta T$  cât mai corectă

După asamblarea sistemului și pornirea agitării, se citește temperatura din mină, în mină și când s-a obținut o stabilizare termică a ansamblului, se adaugă lichidul din fioară, prin crearea unei suprapresiuni adecvate și se citește în continuare temperatura lichidului parcurgând perioadele principală și finală ale determinării. Valoarea corectată a variației de temperatură  $\Delta T$  se obține prin calcul sau prin metoda grafică și apoi se calculează  $\Delta H^{em}$ , conform ecuației de bilanț termic:

$$\Delta H^{em} = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + K) \Delta T - (C_p)_{\text{inital}} \Delta T \quad (166)$$

unde  $m_1$  și  $m_2$  — masele celor doi componente,  $c_1$  și  $c_2$  — căldurile mase specifice, sumă  $(C_p)_{\text{inital}} = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + K)$  — capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric înainte de amestecare. De menționat că, utilizând metoda electrică, se poate determina capacitatea calorică totală  $(C_p)_{\text{inital}}$  a ansamblului calorimetric înainte de amestecare, proiectând o încălzire controlată a ansamblului calorimetric înainte de amestecare și deci în acest caz, nu mai este necesară determinarea separată a constantei calorimetrului  $K$ , adică:

$$(C_p)_{\text{inital}} = (U I t / \Delta T^{el})_{\text{inital}}$$

unde  $\Delta T^{el}$  este variația de temperatură care însoțește procesul de încălzire electrică. O determinare mai riguroasă a valorii  $\Delta H^{em}$  s-ar putea face dacă se utilizează dependența  $\Delta H^{em} = (C_p)_{\text{final}} \Delta T$ , unde  $(C_p)_{\text{final}}$  reprezintă capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric după efectuarea procesului de amestecare a celor două

lichide. Aceasta se obține prin încălzirea controlată a amestecului de lichide și deci:

$$(C_p)_{\text{final}} = (U I t / \Delta T^{el})_{\text{final}}$$

Verile căldurilor de amestecare  $\Delta H^{em}$  astfel calculate corespund estechiului caloric al componentului 1 ( $n_1$  moli  $M_1$ ) cu  $n_2$  moli de component 2 ( $n_2$  moli  $M_2$ ) cu masele molare  $M_1$  și  $M_2$ .

Se repetă determinările calorimetrice pentru proporții diferite ale celor două lichide, astfel încât fracția molară să acopere tot domeniul de concentrație. Dacă ele se sintetizează sub forma redată în tabelul următor, care exemplifică calculele pentru sistemul  $C_6H_6(l) - CCl_4(l)$ , știind că pentru benzen  $\rho = 0,8676$  g/ml și  $C_{mp} = -132,1$  J/mol, iar pentru tetraclorură de carbon  $\rho = 1,5552$  g/ml și  $C_{mp} = 130,12$  J/mol.

1. Se calculează  $\Delta H^{em}$  conform ecuației (166) și se reprezintă în funcție de fracția molară a componentului 1 cu  $n_1$  moli din componentul 2, se obține apoi curba de amestecare corectată pentru  $n_1$  moli de amestec  $\Delta H^{em} / (n_1 + n_2)$ . Acesta se reprezintă grafic în funcție de fracția molară  $X_1$ , obținându-se o dependență de forma celei redată în figura 112.

Nr. det.	$V_1$ , ml	$V_2$ , ml	$n_1$	$n_2$	$x_1$	$T$ , grd	$\Delta H^{am}$ , J	$\Delta H^{am} (n_1 + n_2) = H^E (n_1 + n_2)$ , J, mol amestec
1	110	40	1,222	0,414	0,251			
2	90	60	1,03	0,521	0,381			
3	70	80	0,791	0,829	0,512			
4	60	90	0,687	0,932	0,617			
5	20	130	0,225	1,342	0,859			

### Sugestii pentru alte lucrări

Se pot studia sistemele:

- a) alcool metilic—alcool benzilic;  
alcool etilic—alcool benzilic,

când se vor compara valorile obținute pentru căldurile de amestecare în cele două cazuri, în directă corelație cu structura alcoolilor utilizați.

b) tetraclorură de carbon—metanol,  
când semnul căldurii de amestecare poate fi explicat prin interacțiunile puternice care apar la amestecarea celor doi componenți.

Observație. Determinările experimentale se pot efectua într-un aparat DITHFRMANAL (Ungaria) prevăzut cu program pentru calorimetrie

## A2 CĂLDURA LATENTĂ DE VAPORIZARE A UNUI LICHID. LEGEA LUI TROLTON

Căldura latentă de vaporizare reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a transforma lichidul dat în vapori saturați, la o anumită temperatură și presiune. Raportată la un mol de substanță, aceasta reprezintă căldura latentă molară de vaporizare  $\Delta H_{m,vap}$ , iar l' unitatea de măsură se numește căldură latentă specifică de vaporizare  $h_{vap}$ . Valoarea căldurii de vaporizare a unui lichid, la o presiune dată, depinde de temperatura. Domeniul de temperatură în care există funcția  $\Delta h_{vap} = f(T)$  este cuprins între temperatura punctului triplu  $T_+$  și temperatura punctului critic  $T_c$ . La temperatura punctului triplu (temperatura la care coexistă fazele solidă, lichidă și gazoasă) căldura latentă de vaporizare are valoare maximă, iar la temperatura punctului critic (temperatura peste care creșterea presiunii în condiții izoterme nu mai conduce la lichifierea gazului), starea lichidă nu se mai deosebește de starea gazoasă prin nici o însușire fizică, iar căldura de vaporizare devine egală cu zero. În tabelele de date sunt prezentate, de obicei, valorile căldurilor de vaporizare la temperatura normală de fierbere a lichidului dat  $T_{nf}$ , când presiunea sa de vapori  $P_{ext}=1$  atm. În tabelul I.1. se dau valorile căldurilor de vaporizare ale apei la diferite temperaturi.

*Tabelul 11* Căldura latentă de vaporizare a apei la diferite temperatur.

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100	150
$10^{-6} h_{\text{vap}}, \text{J/kg}$ $\Delta H_{m, \text{vap}}, \text{kJ/mol}$	2,498 45,011	2,435 43,882	2,372 42,748	2,309 41,618	2,247 40,488	2,121 38,225

Raportul dintre căldura molară de vaporizare  $\Delta H_{m, \text{vap}}$  și punctul normal de fierbere  $T_{nf}$  este constant, având aceeași valoare pentru multe lichide, aceasta este cunoscută sub numele de regula lui Trouton.

$$\Delta H_{m, \text{vap}}/T_{nf} = \Delta S_{m, \text{vap}} = \text{const} \quad (1.67)$$

unde  $\Delta S_{m, \text{vap}}$  este entropia molară de vaporizare. Dacă valoarea căldurii de vaporizare se exprimă în calorii pe mol, iar temperatura normală de fierbere în grade Kelvin, atunci acest raport este egal cu:

$$\Delta H_{m, \text{vap}}/T_{nf} \approx 21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (} 87,868 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{)}$$

Totuși regula se aplică cu aproximație bună doar la substanțe nepolare, în special organice, cu puncte de fierbere între 300 și 500 K. Abaterile de la regula lui Trouton sunt deosebit de mari pentru lichide cu molecule asociate (apă, alcool etilic), așa cum se observă în tabelul 12

*Tabelul 12* Verificarea legii lui Trouton la câteva lichide

Substanța	$\text{CS}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	KCl
$\Delta H_{m, \text{vap}}, \text{kJ/mol}$	27,154	31,367	27,054	40,585	39,530	169,452
$T_{nf}, \text{K}$	319	353	307	373	351	1690
$\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{T_{nf}}, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	85,354	88,701	88,282	108,784	112,549	100,416

Căldura latentă de vaporizare se poate determina prin măsurători calorimetrice sau din date necalorimetrice (de exemplu din măsurători de presiuni de vapori). În cele ce urmează vom expune metoda calorimetrică, metode necalorimetrice făcând obiectul unor alte capitole.

## Lucrarea 4

### Determinarea caldurii de vaporizare a lichidelor ușor volatile

Caldura de vaporizare a unui lichid ușor volatil se poate determina relativ simplu la temperatura obișnuită. În acest scop se poate folosi un calorimetru metazetern, în care schimbul de energie cu exteriorul se face utilizând o mantă izotermă sau materiale izolante obișnuite. Pentru determinarea capacității calorice a unui lichid se poate folosi metoda metazetern sau metoda metazetern izotermă, care prezintă cu o rezistență de încălzire. Variația de temperatură produsă la evaporarea lichidului se poate măsura cu un termometru Beckmann sau cu un termistor.

În vasul calorimetric trebuie să se introducă, în acest caz, un vas de vaporizare care să conțină lichidul a cărui caldura de vaporizare vrea să se determine. Forma vasului de vaporizare din zinc poate fi ca cea din figura 1.14, cu o apertură de 10 mm.

În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă (sau alt lichid), iar în vasul de vaporizare se pune de asemenea. În prealabil vasul de vaporizare se spală foarte bine și se usucă bine. La încălzirea analizei, se introduce lichidul de analizat în vasul de vaporizare. După ce s-a încălzit lichidul de analizat în vasul de vaporizare, se introduce în vasul de vaporizare. Apoi vasul de vaporizare se introduce în calorimetru care conține apă, se pune în funcțiune apă caldă și se cedează temperatură din vasul calorimetric în calorimetru. După o anumită perioadă, în funcție de timp, este sistemul se stabilizează și se poate face măsurarea. Pentru măsurarea se poate utiliza ca evaporare lichidul din vasul de vaporizare prin conectarea tubului spiralat la o pompă de vid (sau trompa de apă). Evaporarea lichidului produce o scădere de temperatură care se măsoară la termometru prin citirea în momentul normal. După cea 4 minute se deconectează vasul de vaporizare de la pompa de vid și se introduce lichidul de analizat în vasul de vaporizare. La început se va constata că scade temperatura din vasul de vaporizare, care este petrecută din cauza căldurii de vaporizare. După aproximativ 5 minute corespunzător perioadei finale.



Fig. 1.14. Vas de vaporizare

După efectuarea experimentului vasul de vaporizare se scoate din instalație, se usucă în

funcțiune. După ce s-a stabilit temperatura timp se tablează și se determină valoarea de caldura de vaporizare.

Dacă în prealabil s-a determinat capacitatea calorică a ansamblului calorimetric (vas calorimetric, agitator, rezistență de încălzire, termometru, vas de vaporizare) pe cale electrică, obținând valoarea  $C$ , atunci prin înmulțirea acestei valori cu variația de temperatură înregistrată se obține căldura consumată de masa  $m_1$  de lichid pentru a se vaporiza:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Raportând la cantitatea de lichid vaporizat, se obține căldura latentă specifică de vaporizare:  $h_{\text{vap}} = C \cdot \Delta T / m_1$ , iar căldura latentă molară de vaporizare va fi:

$$\Delta H_{m,\text{vap}} = C \cdot \Delta T / n_1 = C \cdot \Delta T / (m_1 / M_1) \quad (1.68)$$

unde  $M$  — masa molară a lichidului,  $n_1$  — numărul de moli de lichid vaporizat. Desigur că această mărime are valori pozitive, procesul de vaporizare fiind endoterm. Se verifică aplicarea legii lui Trouton la lichidul dat.

### Determinarea căldurii de vaporizare a unui lichid la temperatura sa de fierbere

Căldura de vaporizare a unui lichid mai greu volatil se poate determina la temperatura sa de fierbere prin metoda calorimetrică, utilizând instalația prezentată schematic în figura 1.14. Pentru realizarea instalației și a măsurătorilor experimentale sunt necesare: vas calorimetric (eventual vas Dewar), refrigerent, cronometru, instalație de încălzire electrică (sursă de curent continuu, voltmetru și ampermetru sau wattmetru) și fole de culegere a distilatului. În vasul calorimetric, care poate fi chiar vasul Dewar sau un balon

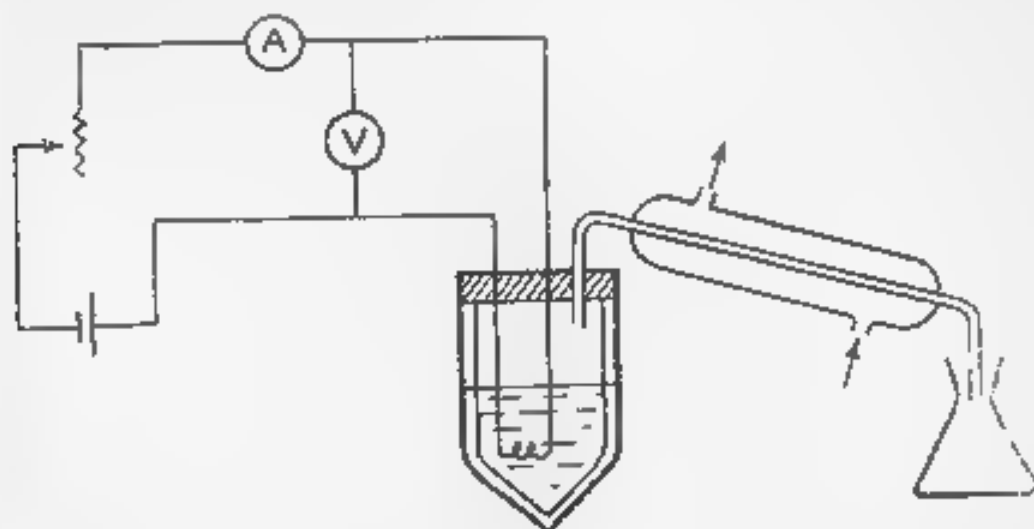


Fig. 1.14. Instalație calorimetrică de vaporizare

cu doua gâturi introdus în vasul Dewar, se introduce lichidul, se studiat până la cca 2/3 din volumul său. În lichid este introdusă o rezistență de încălzire conectată la un circuit de încălzire electrică controlată. Vaporii de lichid sunt condensați prin utilizarea unui refrigerent descendent. Energia calorică necesară vaporizării lichidului este oferită sistemului prin utilizarea unei energii electrice, disipată prin rezistența de încălzire aflată în lichid.

Instalația de încălzire electrică se pune în funcțiune și se alege intensitatea curentului electric, astfel ca distilarea să aiba loc încet, aproximativ 2-3 picături pe minut. Până în momentul când sistemul atinge echilibrul termic, lichidul se culege într-un pahar oarecare, apoi, după stabilirea regimului staționar de distilare, paharul se înlocuiește cu un flacon de cântărire, moment în care se pune în funcțiune cronometrul. Intensitatea și tensiunea curentului electric trebuie menținute constante până la culegerea unei cantități de distilat adecvate în flaconul de cântărire. În acest moment se oprește cronometrul și se îndepărtează flaconul cu distilat care se va cântări, apoi la balanța analitică. Masa distilatului obținut  $m$  se va calcula ținând seama de masa flaconului gol determinată în prealabil.

Dacă curentul electric a avut o intensitate  $I$  (exprimată în A) și o tensiune  $U$  (exprimată în V), iar durata cât s-a cules masa de distilat  $m$  (exprimată în kg) este  $t$  (exprimată în s), atunci energia electrică consumată este egală cu  $I \cdot U \cdot t$  (exprimată în J). Dar o parte din energie este cedată mediului exterior, astfel încât bilanțul termic al procesului trebuie să țină seama și de pierderea de energie. Dacă viteza de pierdere a căldurii este egală cu  $h$  (exprimată în J/s), atunci se poate scrie relația:

$$U \cdot I \cdot t = (m/M) \cdot \Delta H_{m,vap} + h \cdot t \quad (1.69)$$

unde:  $M$  este masa molară a lichidului,  $\Delta H_{m,vap}$  — căldura molară de vaporizare, la temperatura de fierbere a lichidului. Dacă se fac doua determinări utilizând două seturi de valori tensiune, intensitate, timp și anume  $U_1, I_1, t_1$  și  $U_2, I_2, t_2$ , când se obțin masele  $m_1$  și, respectiv,  $m_2$  de distilat, atunci:

$$U_1 \cdot I_1 \cdot t_1 = (m_1/M) \cdot \Delta H_{m,vap} + h \cdot t_1 \quad (1.70)$$

$$U_2 \cdot I_2 \cdot t_2 = (m_2/M) \cdot \Delta H_{m,vap} + h \cdot t_2 \quad (1.71)$$

Combinând relațiile (1.70) și (1.71), în ipoteza că  $h$  este același, rezultă:

$$\Delta H_{m,vap} = M \cdot t_1 \cdot t_2 \cdot (U_1 \cdot I_1 - U_2 \cdot I_2) / (m_1 \cdot t_2 - m_2 \cdot t_1) \quad (1.72)$$

adică se poate calcula  $\Delta H_{m,vap}$  prin metoda analitică.

Pentru a obține o valoare corectă se fac însă mai multe determinări, calculând mai multe valori  $\Delta H_{m,vap}$  cu ajutorul relației (1.72) din care se obține o valoare medie.

Valorile pot fi interpretate însă și pe cale grafică. Astfel, dacă se fac determinări folosind un curent cu o tensiune de 0,8, apoi

0,6, 0,4; 0,2 etc din valoarea utilizată la prima experiență și se măsoară valorile  $I$ ,  $t$  și  $m$  corespunzătoare atunci relația (1.69) se poate scrie, după împărțire la  $t$ , sub forma.

$$U \cdot I = (\Delta H_{m,vap}/M) (m/t) + h, \quad (1.73)$$

sau:

$$P = (\Delta H_{m,vap}/M) (m/t) + h \quad (1.74)$$

unde:  $U \cdot I = P$  reprezintă puterea curentului electric (exprimată în W și măsurată la un wattmetru), iar  $m/t$  reprezintă debitul mas c, adică masa de substanță vaporizată în unitatea de timp, kg/s. Relația (1.74) exprimă faptul că puterea totală consumată  $P$  depinde linear de debitul de distilat  $m/t$ , valoarea  $h$  fiind aceeași pentru toate determinările, dacă se utilizează același procedeu experimental. Reprezentând grafic pereche de valori  $P - (m/t)$  se obține o dreaptă ca cea reprezentată în figura (1.15).

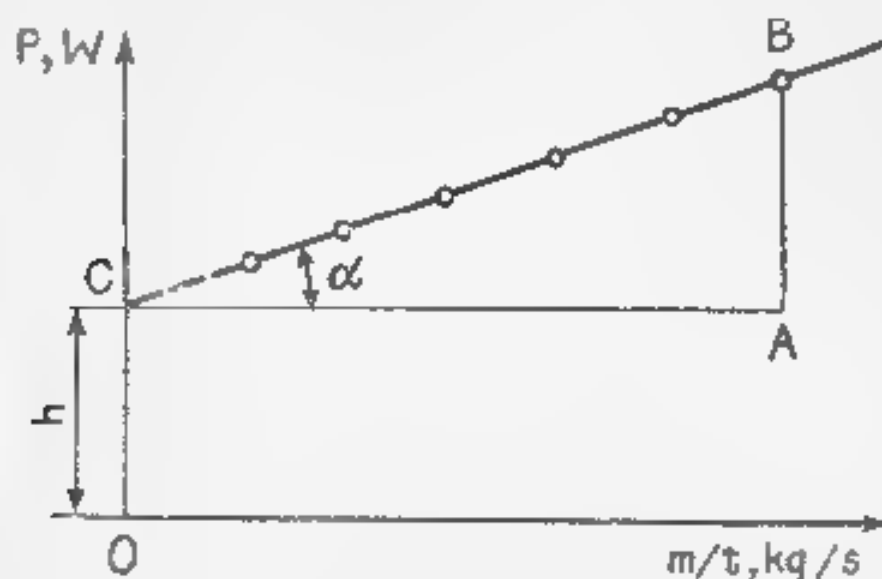


Fig. 1.15 Reprezentarea datelor experimentale la determinarea căldurii de vaporizare

Din panta dreptei obținute se obține astfel valoarea căldurii latente molare de vaporizare  $\Delta H_{m,vap}$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta H_{m,vap}/M = \overline{AB}/\overline{AC} \quad (1.75)$$

iar

$$\Delta H_{m,vap} = M \operatorname{tg} \alpha = M \cdot \overline{AB}/\overline{AC} \quad (1.76)$$

Din ordonata la origine se obține valoarea mărimii  $h$ . Rezultatele experimentale se centralizează într-un tabel de forma:

Nr det	$U, V$	$I, A$	$t, s$	$P, W$	$m, kg$	$m/t, kg/s$
1						

Datele experimentale pot fi analizate statistic, parametrii dreptei celei mai probabile obținându-se prin calcul. Astfel dacă ecuația (I 74) se scrie sub forma  $y = ax + b$ , unde  $y = P$ , iar  $x = m/t$ ,  $a = \Delta H_{m, \text{vap.}}$  și  $b = h$ , atunci, conform metodei pătratelor minime, valorile cele mai probabile ale parametrilor dreptei de regresie sunt date de expresiile:

$$a = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

unde  $N$  reprezintă numărul de determinări experimentale. Valoarea căldurii molare de vaporizare va fi deci  $\Delta H_{m, \text{vap.}} = a \cdot M$ , J/mol iar pierderea de caldura va fi exprimată prin  $h = b$ , J/s

Cunoscând valoarea  $\Delta H_{m, \text{vap.}}$  la temperatura normală de fierbere a lichidului, obținută din datele experimentale, și  $T_{nf}$  pentru lichidul dat, se poate verifica aplicabilitatea legii lui Trouton la acest lichid. Se va calcula deci raportul  $\Delta H_{m, \text{vap.}}/T_{nf}$  și se va compara cu valoarea dată în tabel, interpretând rezultatele experimentale în corelație cu structura lichidelor.

### A.3 CALDURA DE HIDRATARE. UTILIZAREA LEGII LUI HESS

#### Lucrarea 5.

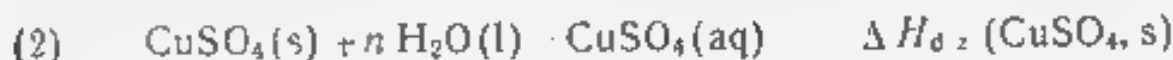
Determinarea căldurii de hidratare a  $\text{CuSO}_4$

#### Aspecte teoretice

Căldura de hidratare  $\Delta H_{h, dr}$  reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem și mediul exterior la formarea unui mol de cristalin hidratat solid, din sarea solidă anhidră și apă, la presiune și temperatură constante. De exemplu pentru sulfat de cupru:



Determinarea directă a valorii căldurii de hidratare este afectată de erori, astfel încât este preferabilă determinarea sa pe o cale indirectă, utilizând legea lui Hess. Se pot determina calorimetric căldurile de dizolvare ale sărui anhidre (în cazul dat  $\text{CuSO}_4$ ) și a cristalin hidratului, corespunzător ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), adică efectele termice ale proceselor:







unde  $n_s = m_s/M_s$ ,  $n_s$  fiind numărul de moli de sare, iar  $M_s$  masa molară a sarii.

De menționat că sulfatul de cupru anhidru se obține din cel cristalizat prin încălzirea sa într-o capsulă de porțelan, până la dispariția culorii albastre specifice sarii hidratate.

Pentru determinări experimentale se poate utiliza și un calorimetru cu compensare electrică, așa cum s-a arătat la lucrarea referitoare la determinarea căldurii de dizolvare și diluare. Cunoșcând valorile calcurilor integrale de dizolvare ale  $\text{CuSO}_4(\text{s})$  și  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , se poate calcula deci căldura de hidratare a sarii anhidre, conform ecuației (177)

## A4 EFECTE TERMICE ALE REACȚIILOR ÎN SOLUȚIE. CICLURI TERMOCHIMICE

Dacă o reacție se desfășoară în soluție, atunci efectul termic depinde de concentrație, astfel încât trebuie să se specifice concentrațiile reactanților și produșilor de reacție în sistemul dat. Ecuația (19) poate fi adecvata corespunzător, adică:

$$\begin{aligned} \Delta H_r(\text{soluție}) &= \sum \nu_i \Delta H_{f,i}(\text{soluție}) - \sum \nu_j (\Delta H_{f,j}^0 + \Delta H_{\text{diz},j}) \\ &= \Delta H_r^0 + \sum \nu_i \Delta H_{\text{diz},i} \end{aligned} \quad (1.78)$$

unde  $\Delta H_{f,i}(\text{soluție})$  — efectul caloric al reacției date în soluție,  $\Delta H_{f,j}^0$  — căldura de formare a substanței  $j$  în stare pură;  $\Delta H_{\text{diz},i}$  — căldura integrală de dizolvare a substanței date pentru o anumită concentrație a soluției obținute. Deci căldura de formare a substanței  $i$ , în soluția de o concentrație dată, conține și căldura sa integrală de dizolvare,  $\Delta H_{\text{diz},i}$ , această valoare depinde de concentrația soluției obținute ( $c_1, c_2, \dots$ ), dependența fiind exprimată sugestiv în schemele din figurile 116 și 117. Conform ecuației (178), efectul caloric al unei reacții în soluție se poate obține dacă se cunosc valorile efectului caloric standard  $\Delta H_r^0$  al acestei reacții (căldura de formare standard) și căldurile integrale de dizolvare ale tuturor reactanților și produșilor de reacție, pentru concentrația dată.

Pe de altă parte, pentru soluții de concentrații finite date valoarea  $\Delta H_r(\text{soluție})$  se poate obține experimental (calorimetric), mărimea sa depinzând de concentrația reactanților și a produșilor de reacție în soluția dată. Pentru a defini în mod unic o reacție dată, din punct de vedere energetic, se utilizează căldurile de reacție corespunzătoare unor concentrații foarte mici (soluții de diluție  $\infty$  sau de concentrație, practic, egale cu zero),  $\Delta H_r(\text{soluție } \infty)$ , când efectul termic este datorat exclusiv reacției chimice și nu intervin călduri de diluție și dizolvare. În acest caz ecuația (178) se scrie:

$$\Delta H_r(\text{soluție } \infty) = \Delta H_r^0 + \sum \nu_i \Delta H_{\text{diz},i} \infty \quad (1.79)$$

unde  $\Delta H_{diz, \infty, 1}$  este căldura integrală de dizolvare corespunzătoare obținerii unei soluții de diluție infinită (sau  $c=0$ ) și care corespunde unei valori extreme a căldurii integrate de dizolvare a unei substanțe date 1, participante la reacție (vezi schema din figurile 1.16 și 1.17).

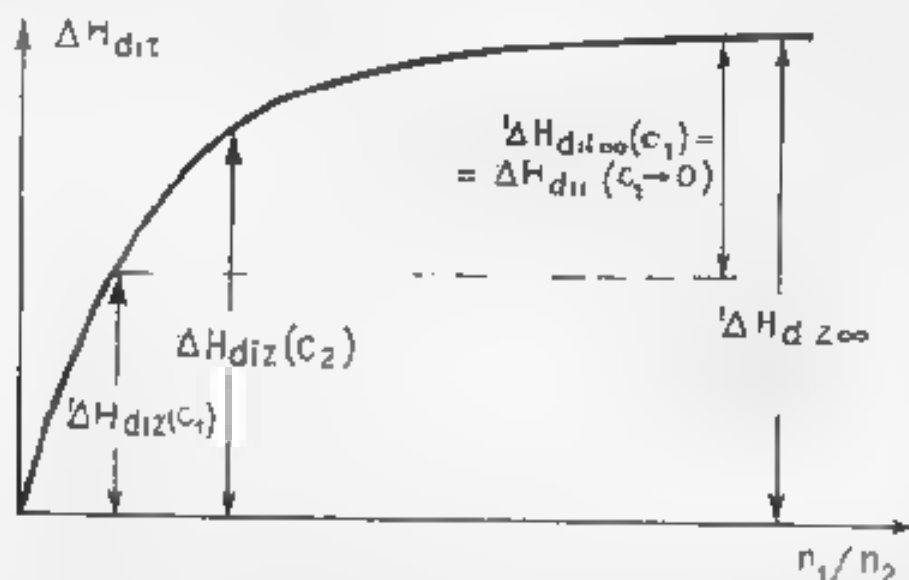


Fig. 1.16 Dependența căldurii integrale de dizolvare de concentrație ( $n_1$  - număr de mol solvent,  $n_2$  - număr de mol substanță dizolvată)

Aceasta are o valoare unică pentru o substanță dată. În tabele sau grafe se dau valorile  $\Delta H_{diz}$  pentru diverse substanțe, la diverse concentrații, iar valoarea  $\Delta H_{diz\infty}$  corespunde valorii asimptotice a curbei  $\Delta H_{diz}$  concentrație (vezi figura 1.16)

Scăzând ecuația (1.78) din (1.79), obținem

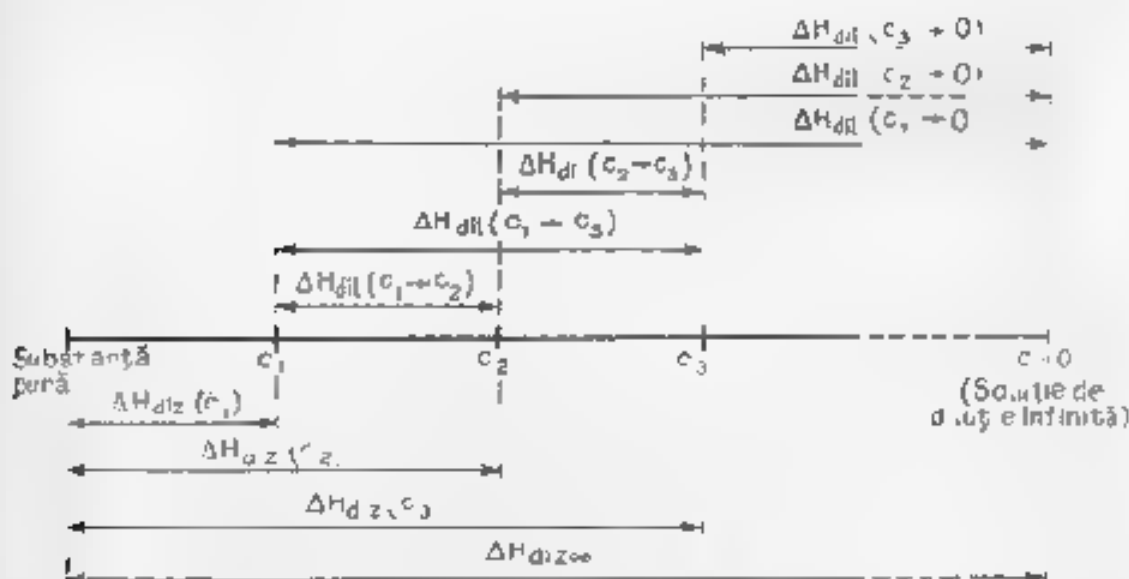


Fig. 1.17 Schema semnificațiilor căldurilor de diluție și de dizolvare pentru o substanță dată ( $c_1, c_2, c_3$  - sunt concentrații soluțiilor obținute după dizolvare)

$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r (\text{soluție}) + \sum v_i ({}^1\Delta H_{d,z,\infty,i} - {}^1\Delta H_{d,z,i}) \quad (1.80)$$

adică  $\Delta H_r (\text{soluție } \infty)$  se poate obține din  $\Delta H_r (\text{soluție})$  determinată experimental (calorimetric) pentru soluții de concentrații finite, cunoscute  $c$  (de exemplu  $c_1, c_2, c_3, \dots$ ) și cunoscând valoarea  ${}^1\Delta H_{d,z,\infty,i}$ , precum și  ${}^1\Delta H_{d,z,i}$  care corespunde căldurii de dizolvare până la obținerea soluției de concentrația dată ( $c_1, c_2, c_3, \dots$ ). De remarcat însă că diferența  ${}^1\Delta H_{d,z,\infty,i} - {}^1\Delta H_{d,z,i}$  reprezintă tocmai căldura integrală de diluție a soluției date de concentrație  $c_i$  (adică  $c_1, c_2, c_3, \dots$ ) până la o soluție de diluție infinită (adică până la  $c=0$ ), notată cu

$${}^1\Delta H_{dil,\infty,i}(c_i) \text{ sau } {}^1\Delta H_{dil,i}(c_i \rightarrow 0) \\ ({}^1\Delta H_{d,z,\infty,i} - {}^1\Delta H_{d,z,i}) = \Delta H_{d,i,\infty,i}(c_i) = \Delta H_{dil,i}(c_i \rightarrow 0) \quad (1.81)$$

și prezentată în schema din figura (1.17). Ca urmare, ecuația (1.80) de calcul al valorii  $\Delta H_r (\text{soluție } \infty)$  se va scrie simplu:

$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r (\text{soluție}) + \sum v_i \Delta H_{d,i,\infty,i}(c_i) = \\ = \Delta H_r (\text{soluție}) + \sum v_i {}^1\Delta H_{dil,i}(c_i \rightarrow 0) \quad (1.82)$$

Pentru o precizare a semnificațiilor marimilor discutate, în tabelul 1.3 se dau valorile  $\Delta H_{d,z}$  pentru dizolvarea  $\text{NaOH}(2)$  în apă (1), cu obținerea unor soluții de diverse concentrații, exprimate prin raportul numărului de moli  $n_1/n_2$  sau molaritate  $m$ .

Tabelul 1.3 Căldura integrală de dizolvare  ${}^1\Delta H_{d,z}$  kJ/mol a  $\text{NaOH}(2)$  în apă(1), la  $25^\circ\text{C}$

$n_1/n_2$	3	4	5	6	8	10	15	20	$\infty$
$m$	18,50	13,88	11,10	9,26	6,94	5,55	3,70	2,78	(1/ $\infty$ )
$-{}^1\Delta H_{d,z}$ , kJ/mol	28,89	34,43	37,76	39,87	41,92	42,51	42,84	42,87	42,87

Datele din tabelul 1.3 arată că la dizolvarea unui mol de  $\text{NaOH}$  în apă, pentru a obține o soluție de concentrație  $c = n_1/n_2 = 5$  (respectiv  $m = 11,10$ ) se degajă o cantitate de căldură de 37,76 kJ/mol, adică:  ${}^1\Delta H_{d,z}(c=5) = 37,76$  kJ/mol. Valoarea exotermă maximă a căldurii integrale de dizolvare a  $\text{NaOH}$  în apă, adică căldura care se degajă la dizolvarea unui mol de  $\text{NaOH}$  într-o cantitate mare de apă ( $n_1/n_2 \rightarrow \infty$ ) este egală cu  $\Delta H_{d,z,\infty}(c=5) = {}^1\Delta H_{d,z \rightarrow 0} = 42,87$  kJ/mol. Conținut ecuației (1.81), rezultă că la diluarea

unui volum de soluție apoasă de NaOH, de concentrație corespunzătoare raportului  $n_1/n_2 = 5$ , care conține un mol de NaOH, până la o soluție de diluție infinită (practic  $c=0$ ) se degajă o cantitate de căldură:

$$\Delta H_{dil \infty} (c_1=5) = \Delta H_{dil 0.5 \rightarrow 0} = 42,87 - (-37,76) = -80,63 \text{ (kJ/mol)}$$

De remarcat că mărimea  $\Delta H_{dil}$  atinge valoarea sa maximă încă de la  $n_1/n_2 = 20$ . În general, această valoare extremă se atinge pentru  $n_1/n_2 = 200$  pentru majoritatea substanțelor.

Semnificația mărimilor discutate se poate preciza sugestiv prin ciclul termochimic prezentat în figura 118, pentru o reacție de tipul  $R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$ , unde  $R_1$  și  $R_2$  sunt reactanți, iar  $P_1$  și  $P_2$  - produși de reacție. Din acest ciclu termochimic se observă că, aplicând legea lui Hess, rezultă:

$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r (\text{soluție}) + \Delta H_{dil \infty} (\text{prod. de r.}) - \Delta H_{dil \infty} (\text{react.}) \quad (183)$$

unde  $\Delta H_r (\text{soluție})$  se determină experimental, iar  $\Delta H_{dil \infty} (\text{prod. de r.})$  și  $\Delta H_{dil \infty} (\text{react.})$  se determină experimental, sau se calculează pe baza tabelor care conțin călduri de dizolvare la diverse concentrații, pentru fiecare participant la reacție.

## Lucrarea 6

### Determinarea efectului termic al unei reacții cu formare de precipitat

Se va determina efectul termic al reacției



unde simbolul  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$  reprezintă un mol de ioni  $\text{Hg}^{2+}$  într-o soluție apoasă de diluție infinită, iar  $\text{HgCl}_2(\text{aq})$  se referă la un mol de molecule  $\text{HgCl}_2$  nedisociat, în soluție de diluție infinită. Cum determinarea nu poate fi realizată, practic, cu soluții de dilu-

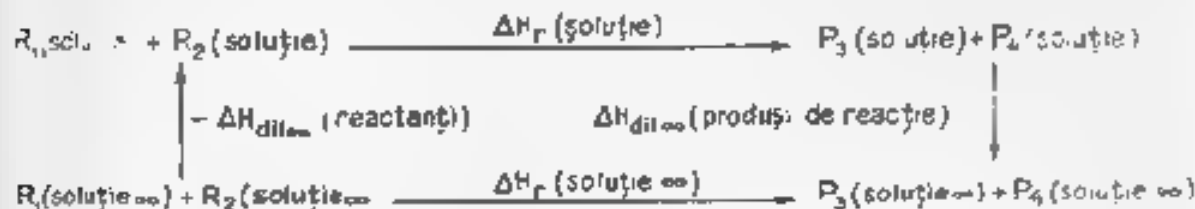
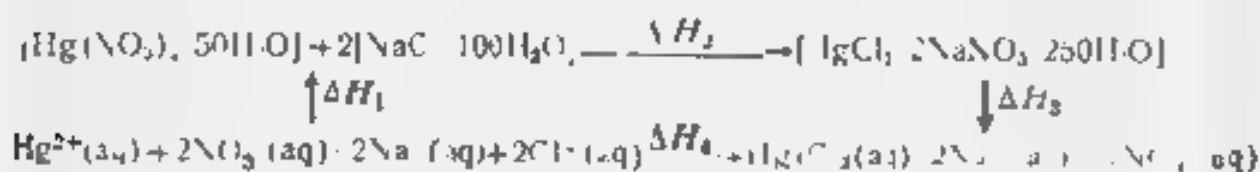


Fig. 118. Ciclul termochimic pentru o reacție de tipul



ție infinită și se lucrează cu soluții de concentrații finite, se poate recurge la o schema de forma celei redată mai jos:



Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația sa fiind independentă de drum, rezultă

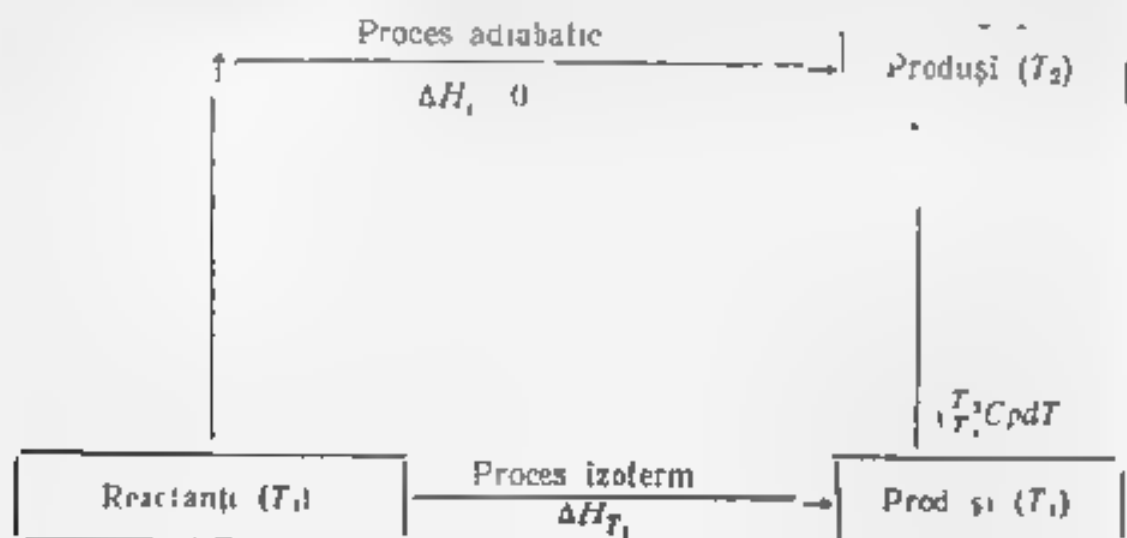
$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (1.85)$$

Simbolul  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 50\text{H}_2\text{O}$  reprezintă o soluție care conține un mol  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  dizolvat în 50 moli  $\text{H}_2\text{O}$ . Valoarea  $\Delta H_4$  este efectul termic al reacției în soluție de concentrații infinite și poate fi calculat, conform ecuației (1.85), determinând experimental valoarea  $\Delta H_2$ , care corespunde efectului termic al aceleiași reacții, dar cu utilizarea unor concentrații finite ale participanților la reacție. Marimea  $\Delta H_1$  corespunde efectului termic de diluție infinită al reactanților (iar ca semn schimbat), iar  $\Delta H_3$  reprezintă efectul termic de diluție infinită al produsilor de reacție, aceste valori putând fi determinate experimental (vezi lucrarea «Determinarea caldurilor de dizolvare și diluție») sau calculata pe baza tabelelor de date, așa cum s-a arătat în paragraful anterior.

În cele ce urmează se prezintă metoda de determinare a valorii  $\Delta H_2$  într-un proces de concentrații finite de tipul:



unde reactanții și produsii de reacție sunt la aceeași temperatură. Procesul se poate realiza practic la presiunea de 1 atm într-un vas Dewar care este izolat termic și în care are loc procesul chimic adiabatic ( $Q = 0$ ) și izoterm ( $T = \text{const}$ ). Reluând din procesul izoterm și procesul izoterm de tipul ecuației (1.86) este arătată în schema de mai jos:



Din ciclul prezentat rezultă clar că:

$$\Delta H_c = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (1.87)$$

unde  $\Delta H_c$  — variația entalpiei pentru procesul calorimetric;  $T_1$  — temperatura inițială,  $T_2$  — temperatura finală,  $C_p$  — capacitatea calorică la presiune constantă a ansamblului calorimetric (vas de reacție și ardeze plus amestecul de produși de reacție). Dar intervalul de temperatură este, în general, suficient de mic, încât valoarea  $C_p$  poate fi considerată constantă și integrala din ecuația (1.87) se poate scrie simplu  $C_p (T_2 - T_1)$ . Deoarece pentru un proces adiabatic  $\Delta H_c = Q = 0$ , rezulta, din ecuația (1.87), că

$$\Delta H_{T_1} = -C_p (T_2 - T_1) \quad (1.88)$$

concluzionându-se că pentru un proces în care are loc o creștere de temperatură (proces exoterm), variația entalpiei este negativă. Valoarea  $C_p$  necesară calculului efectului termic cu ecuația (1.88), se poate determina pe cale electrică.

Experimentul, pentru realizarea reacției chimice corespunzătoare treptei 2 din schema redată mai sus:



În vasul de reacție se introduce soluție de NaCl în apă, corespunzătoare raportului  $n_{\text{NaCl}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 100/1$ , adică o soluție simbolizată prin  $[\text{NaCl} \cdot 100\text{H}_2\text{O}]$  (care are molaritatea  $m = 0,55$ ), iar în fioa 2 (1), reactantului (2), introdusă în calorimetru, se pune soluția de  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 50\text{H}_2\text{O}]$ , adică o soluție pentru care  $n_{\text{H. az.}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 1/1$  (adică cu molaritatea  $m = 1,11$ ). De menționat că, pentru a realiza dizolvarea  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , substanța solidă se dizolvă într-o soluție de acid azotic (obținută prin diluarea în raport de 1 : 0 cu apa a acidului azotic concentrat).

Conținutul fioei chimice, concentrațiile propuse corespund la valoarea raportului volumelor celor doi reactanți de 4 : 1. Pentru a asigura dizolvarea completă a unuia dintre reactanți, celălalt reactant se ia în exces. Astfel, dacă în vasul calorimetric se ia o cantitate strict cunoscută de clorură de sodiu de concentrația propusă, în fioa de reactant se ia o cantitate de soluție de azotat de mercur în exces (cca 2%) față de cantitatea stoichiometrică. După asigurarea dizolvării și pornirea agitării, se începe marcarea temperaturii din minut în minut, până se atinge o viteză constantă a variației a căreia se adaugă al doilea reactant, aflat în fioa, peste reactantul din vasul de reacție, prin crearea unei suprapresiuni. Temperatura se citește în continuare până la stabilizarea sa în perioada finală.

Pentru determinarea valorii capacității calorice,  $C_p$  a ansamblului calorimetric după desfășurarea reacției, se procedează la încă-

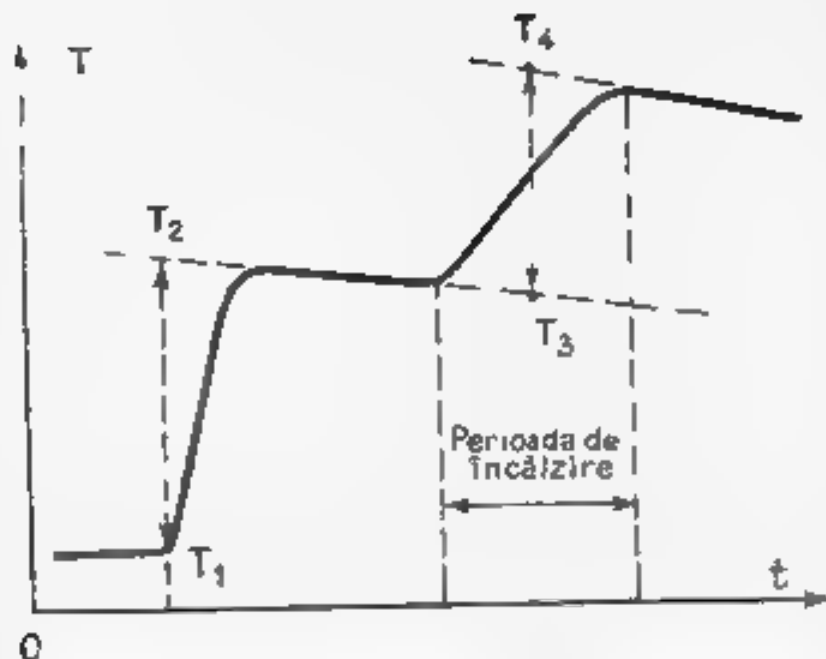


Fig. 119. Dependința temperaturii timp pentru o reacție exotermă

zirea electrică a soluției cu ajutorul unei rezistențe de valoare  $R$  (în ohmi). Capacitatea calorică va fi calculată astfel

$$C_p = I^2 R t / \Delta T^{\text{el}} = U I t / \Delta T^{\text{el}} = P t / \Delta T^{\text{el}} \quad (189)$$

unde  $I$  - intensitatea curentului electric,  $V$  - tensiunea,  $t$  - timpul de încălzire;  $P$  - puterea,  $\Delta T^{\text{el}}$  - creșterea de temperatură provocată de încălzirea electrică. Pentru determinarea valorii variației de temperatură corecte, produsă de reacție și de încălzirea electrică, se poate utiliza metoda grafică expusă mai înainte, dependența temperatură  $T$  timp  $t$  fiind cea redată în figura 119, unde se specifică și modul de obținere a variațiilor de temperatură

Astfel se obțin valorile  $\Delta T^{\text{el}} = (T_4 - T_3)$ , iar  $\Delta T_r = (T_2 - T_1)$ , cu care se calculează capacitatea calorică  $C_p$ . Utilizând ecuația (188), se calculează apoi efectul caloric al reacției (2)  $\Delta H_2 = C_p \Delta T_r$ , care corespunde unor concentrații finite ale soluțiilor

Pentru a obține valoarea  $\Delta H_4$ , corespunzătoare utilizării unor soluții de diluție infinită, conform ecuației (182), sunt necesare caldările de diluție infinită pentru reactanți și produși, care se pot determina experimental sau se iau din tabele. De menționat că diluarea produsului de reacție, reprezentat prin  $[\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaNO}_3 \times \infty 250\text{H}_2\text{O}]$  până la o diluție infinită  $\infty$  corespunde de fapt diluării soluției  $[2\text{NaNO}_3 \cdot 250\text{H}_2\text{O}]$  sau  $2[\text{NaNO}_3 \cdot 125\text{H}_2\text{O}]$ , deoarece diluarea substanței neionizate  $\text{HgCl}_2$  poate fi neglijată în comparație cu aceasta

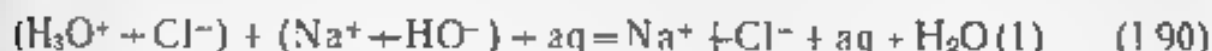


## Lucrarea 7

### Determinarea căldurii de neutralizare

La neutralizarea unui acid cu o bază se degajă o cantitate de căldură, numită căldură de neutralizare. Valoarea acesteia, raportată la un echivalent de acid sau bază, depinde de temperatura și concentrația soluțiilor, iar pentru acizi slabi și baze slabe are valori diferite, în funcție de natura perechii acid slab—bază slabă aleasă deoarece intervin și efectele de disociere ale acizilor și bazelor slabe.

Dacă neutralizarea unui acid tare cu o bază tare se face într-o soluție foarte diluată astfel încât acidul și baza să fie total ionizate, respectiv total disociate, la amestecarea reactanților nu vor mai interveni efecte termice legate de procesele de solvatare și diluare și valoarea căldurii de neutralizare va fi unică pentru orice pereche acid tare—bază tare. Dacă se consideră neutralizarea NaOH cu HCl în soluție apoasă foarte diluată, atunci se poate scrie reacția ionică



unde aq reprezintă un număr mare de moli de apă, care poate fi reformată simplu:

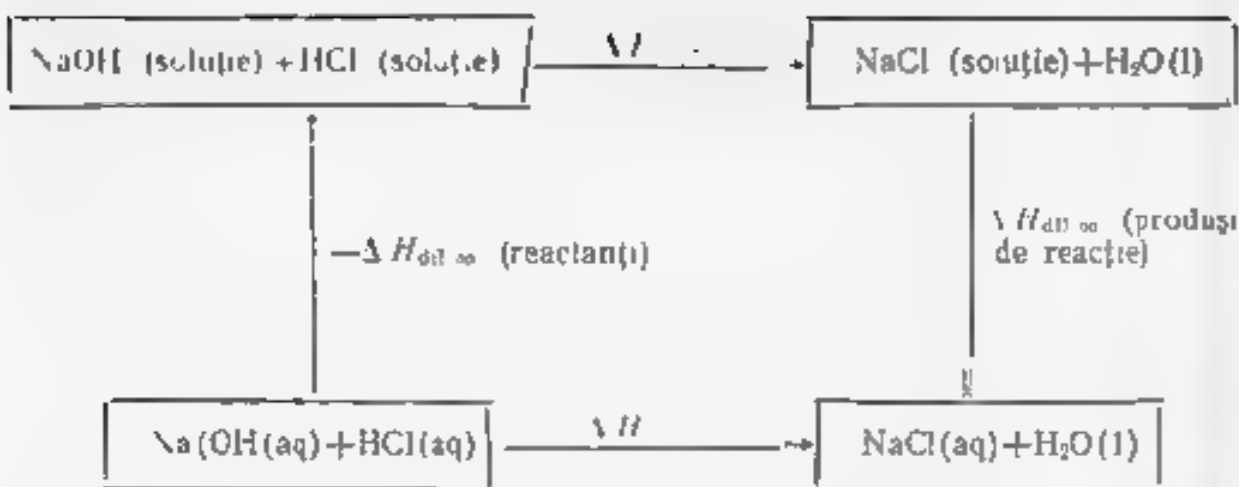


Din punct de vedere termodinamic rezultă deci că efectul termic al unei reacții de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare, în soluție de diluție infinită, corespunde efectului termic de formare a unui mol de apă lichidă din ioni săi, fiind independent de perechea acid tare—bază tare folosită și corespunde valorii  $\Delta H_{\text{neutr}} = -57,3$  kJ/mol. Se înțelege că în timp ce pentru reacția dintre HCl și NaOH, aceasta corespunde consumării unui mol de NaOH, respectiv, unui mol de HCl, în cazul reacției



efectul termic de neutralizare  $\Delta H_{\text{neutr}}$  corespunde consumării unui mol de KOH, respectiv consumării a 1/2 moli de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , adică formării a unui mol de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  și deci  $\Delta H_{\text{neutr}} = Q_{\text{neutr}, 2}$ .

Determinarea căldurii de neutralizare se poate face calorimetric, pornind de la soluții apoase de acid și bază de concentrații finite, prin măsurarea variației de temperatură  $\Delta T$ , care însoțește acest proces desfășurat într-un calorimetru adiabatic. Valoarea  $\Delta H_{\text{neutr}}$ , ce corespunde soluției de diluție infinită, se poate apoi calcula ținând seama de ciclul termochimic aplicat cazului studiat. Astfel pentru perechea NaOH—HCl, se poate scrie



și deci:

$$\Delta H_{\text{neut}} = \Delta H_{\text{exper}} - \Delta H_{\text{dil } \infty} \text{ (reactanți)} + \Delta H_{\text{dil } \infty} \text{ (produs de reacție)} \quad (192)$$

unde  $\Delta H_{\text{exper}}$  — caldura de neutralizare, aflata direct experimental, utilizand soluții de concentrații finite, simbolizate prin NaOH (soluție) etc.,  $\Delta H_{\text{dil } \infty} \text{ (reactanți)}$  — caldura de diluție infinita a reactanților,  $\Delta H_{\text{dil } \infty} \text{ (produs de reacție)}$  — caldura de diluție infinita a produsilor de reacție. Efectele termice ale proceselor de diluție pot fi determinate experimental sau se calculează pe baza datelor de date.

Practic, în vasul calorimetric se introduce o soluție diluată de HCl (de exemplu 500 ml soluție HCl 0,2 molar), iar în fioa de reactant o soluție de NaOH de concentrație mai mare (de exemplu 20 ml soluție de concentrație 4 molar), volumele de soluție depinzând de capacitatea vasului. Cantitățile efective de HCl și NaOH trebuie alese în așa fel încât HCl să fie în exces față de cantitatea stoichiometrică, corespunzătoare consumării totale a NaOH. În acest caz determinările calorimetrice se vor raporta la un mol de NaOH. Desigur, se poate proceda și invers, alegând NaOH în exces (soluția de NaOH fiind în vasul de reacție de data aceasta), dar calculul se va face acum luând în considerare cantitatea de HCl consumat. Dacă se consideră cazul în care HCl s-a laț în exces, atunci efectul caloric de neutralizare, corespunzător unor concentrații finite, se calculează din caldura care se degajă în procesul studiat la  $P$  și  $T$  constante ( $Q_{PT}$ ) și gradul de avansare al reacției  $\xi$  (vezi paragraful 1.1.1.).

$$\Delta H_{\text{exper}} = \frac{Q_{PT}}{\xi} = \frac{Q_{PT}}{\Delta n_{\text{NaOH}} / n_{\text{NaOH}}} = \frac{Q_{PT}}{(n_{\text{NaOH}} - n_{0\text{NaOH}}) / n_{\text{NaOH}}} \quad (193)$$

Deoarece reacția este total ireversibilă și deci cantitatea de NaOH la sfârșitul reacției este egală cu zero ( $n_{\text{NaOH}} = 0$ ), iar  $n_{\text{NaOH}} = -1$ , ecuația (1.93) devine:

$$\Delta H_{\text{exp}} = Q_{PT} / n_{0\text{NaOH}} = Q_{PT} / V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \quad (194)$$

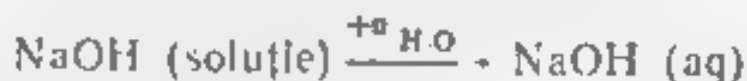
unde:  $C_{\text{NaOH}}$  — concentrația molară a NaOH;  $V_{\text{NaOH}}$  — volumul soluției.

Valoarea cantității de căldură degajată în reacție  $Q_{PT}$  este egală cu cantitatea de căldură absorbită de ansamblul calorimetric  $Q$ , a cărui capacitate calorică este egală cu  $C_P$ , creșterea de temperatură măsurată în reacția dată fiind egală cu  $\Delta T_r$ . Capacitatea calorică  $C_P$  se poate afla utilizând metoda electrică, când la trecerea unui curent de intensitate  $I$ , la o tensiune  $U$ , timp de  $t$  secunde, prin rezistența aflată în vasul de reacție, se obține o creștere de temperatură egală cu  $\Delta T^e$ , astfel încât  $C_P = U \cdot I \cdot t / \Delta T^e$ . Deci:

$$\Delta H_{\text{exp}} = C_P \cdot \Delta T_r / n_{0\text{NaOH}} = -(U \cdot I \cdot t / \Delta T^e) \cdot \Delta T_r / n_{0\text{NaOH}} \quad (193)$$

Experimental se va măsura deci creșterea de temperatură  $\Delta T_r$ , produsă de neutralizarea a  $n_{0\text{NaOH}}$  moli de NaOH și apoi se va proceda la încălzirea electrică controlată a sistemului, care provoacă o creștere de temperatură egală cu  $\Delta T^e$ . Procedul de lucru a fost expus în detaliu în lucrarea anterioară.

Cunoscând valoarea  $\Delta H_{\text{exp}}$ , se poate calcula, conform ecuației (192), valoarea efectului termic de neutralizare, care corespunde soluțiilor de diluție infinită, dacă se cunosc valorile caldurilor integrate de diluție ale soluțiilor de NaOH, HCl și NaCl de concentrația data, până la soluții de diluție infinită. În tabelul 13 se prezintă datele necesare pentru NaOH, iar un exemplu de calcul s-a expus la discutarea acestui tabel. Pe de altă parte, determinarea caldurii de diluție corespunzătoare procesului:



se poate realiza experimental, efectuând o determinare calorimetrică similară cu cea de la neutralizare, numai că în vasul de reacție se va introduce apă pură în loc de soluție de HCl. De menționat că soluția de HCl utilizată este deja destul de diluată, încât poate fi neglijată căldura sa de diluție infinită. De asemenea, soluția de NaCl obținută este destul de diluată, încât o nouă adăugare de solvent nu conduce la efecte termice importante.

**Notă** Dacă se determină entalpia de reacție la neutralizarea HCl cu  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se va obține o valoare a efectului termic de neutralizare diferită de cea obținută în cazul perechi  $\text{HCl}$ —NaOH, diferența dintre cele două valori reprezentând numai entalpia de disociere a  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

## A.5. CALDURA DE COMBUSTIE ȘI DE FORMARE. BOMBA CALORIMETRICĂ

### Lucrarea 8

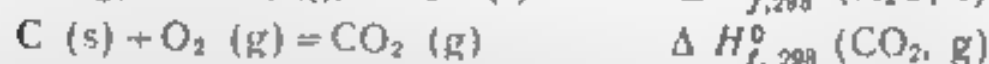
Căldura de combustie.

Determinarea căldurii de formare  
a unei substanțe  
din căldura sa de combustie

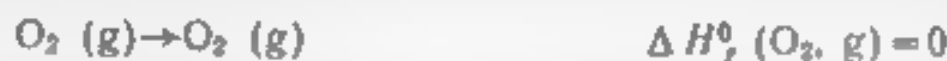
Scopul lucrării: determinarea experimentală a căldurii  
de combustie a unei substanțe organice  
și calcularea căldurii sale de formare  
din valoarea căldurii de combustie

#### Aspecte teoretice

Entalpiile (căldurile) standard de formare reprezintă mărimi fundamentale în calculele termochimice, iar pentru mulți compuși, aceste valori pot fi calculate dacă se cunosc entalpia standard de combustie a compusului respectiv și entalpiile standard de formare ale  $\text{CO}_2$  (g) și  $\text{H}_2\text{O}$  (l). Conform definiției entalpiei standard de formare a unei substanțe (vezi partea teoretică), în cazul  $\text{H}_2\text{O}$  (l) și  $\text{CO}_2$  (g) vom avea:



În timp ce entalpia standard de formare a unei substanțe simple, de exemplu  $\text{O}_2$  (g), este egală cu zero:



Dacă în cazul  $\text{CO}_2$  (g) și  $\text{H}_2\text{O}$  (l) căldurile de formare se pot determina direct, având în vedere că reacțiile de formare pot fi realizate practic, în cazul altor substanțe, reacția de formare nu poate fi realizată experimental și, ca urmare, se recurge la alte metode de determinare cum ar fi cea bazată pe determinarea căldurii de combustie. Astfel, dacă ne referim la naftalină, reacția sa de formare este:



și pentru determinarea căldurii sale de formare se recurge la determinarea căldurii de combustie. Căldura (entalpia) standard de combustie la  $25^\circ\text{C}$  a unui compus  $\Delta H_{c,298}^0$  reprezintă cantitatea de căldură care se degajă la arderea completă a unui mol de substanță la 1 atm și  $25^\circ\text{C}$  și în cazul dat rezultă:



Conform ecuației de calcul al efectului termic standard al unei reacții din entalpiile de formare ale participanților la reacție (ecuația (1.11)), obținem

$$\Delta H_{f, 298}^0(C_{10}H_8, s) = [10 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(CO_2, g) + 4 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(H_2O, l)] \\ + [\Delta H_{f, 298}^0(C_{10}H_8, s) + 12 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(O_2, g)]$$

sau

$$\Delta H_{f, 298}^0(C_{10}H_8, s) = -\Delta H_{c, 298}^0(C_{10}H_8, s) + 10 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(CO_2, g) + \\ + 4 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(H_2O, l) - 12 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(O_2, g) \quad (196)$$

Deci pentru determinarea caldurii de formare a naftalinei este necesar sa se determine experimental caldura de combustie și sa se cunoască caldurile de formare ale  $(O_2, g)$  și  $H_2O(l)$ , caldura de formare a  $O_2(g)$  fiind egală cu zero.

În principiu, metoda se poate aplica utilizând orice altă reacție în care intervine substanța a cărei caldura de formare trebuie determinată, nu numai reacția de combustie, desigur, trebuie să se determine experimentally efectul termic al acestei reacții și, suplimentar, să se cunoască valorile caldurilor de formare ale celorlalți participanți la reacție.

O metoda convenabilă de determinare a căldurii de combustie este cea a bombei calorimetrice, în care substanța este arsa într-o atmosferă de oxigen comprimat, într-un vas itlas numit bombă. În acest fel reacția este condusă la volum constant și caldura degajată în timpul arderei este deci egală cu variația energiei interne  $\Delta U$  a sistemului. Caldura de combustie la presiune constantă, adică variația entalpiei sistemului  $\Delta H_c$ , poate fi calculată conform ecuației (115), din variația energiei interne de combustie  $\Delta H_c$ .

$\Delta H_c = RT(\sum \nu_i)^{gaz}$ . În cazul reacției de ardere a naftalinei, variația numărului de moli de gaze este  $(\sum \nu_i)^{gaz} = (10 + 4) - (12) = 2$ .

### Aparatura și modul de lucru

Caldura de combustie a unei substanțe solide sau lichide se determină experimental cu ajutorul unui calorimetru neizoterm de tip special (bombă calorimetrică), descris la prezentarea ducerii la bunul de folos al lucrului (vezi figurile 16 și 17).

Primul semn al determinării practice este obținerea capacității calorice a ansamblului calorimetric C. Valoarea capacității ca orice se poate determina prin arderea unei substanțe cu caldura de combustie strict cunoscută, ca de exemplu acidul benzoic. Se comprimă sub formă de pastilă o cantitate de cca 1 g de acid benzoic, având grijă ca la pastilare să se introducă un fir de fier, cântărit, care va asigura contactul între cei doi electrozi. Se așază pastila în creuzetul de cuarț (sau alt material rezistent termic) din interiorul bombei și se leagă capetele firului de fier de electrozii ce trec prin capacul bombei. Se introduce în bombă o cantitate de 2 ml apă și se asamblază. Se introduce apoi în bombă oxigen la presiunea de 20-30 atm și bombă astfel pregătită se așază în vasul calorimetric în

care se găsește un volum exact măsurat de apă distilată, ales astfel încât să acopere complet bomba (de exemplu 2300 ml). Temperatura inițială a apei din vasul calorimetric se potrivește la 25°C.

Deoarece în timpul combustiei temperatura crește, pentru a micșora schimbul de căldură între calorimetru și mediul exterior, se fixează temperatura apei din mantaua exterioară la o valoare mai mare cu cca 2 grade decât cea din vasul calorimetric. De menționat că aparatele moderne (vezi calorimetrul cu manta adiabatică tip OQ-203 LABOR MIM Ungaria și calorimetrul tip KL-10 Precyzia - Polonia) sunt prevăzute cu sisteme automate de realizare a adiabaticității. Se face legătura electrică a bombei cu instalația de aprindere, se pun capacul exterior al calorimetrului prin care trece termometrul Beckmann (așezat la partea inferioară a scalei) și agitatorul pentru apa din calorimetru. Desigur că aparatele moderne sunt prevăzute cu termistor (în locul termometrului Beckmann). Se pornește agitarea și se începe citirea temperaturii din minut în minut, până se obține o dependență liniară (cca 10 min). În acest moment se face contactul electric de aprindere, apăsând pe butonul corespunzător de la tabloul de comandă. Ca urmare a scanteii produse, substanța începe să ardă. Se degajă o cantitate mare de căldură, care se transmite, practic, instantaneu prin pereții bombei, apei din calorimetru. În acest fel instrumentul de măsurare a temperaturii înregistrează o creștere bruscă de temperatură. Temperatura atinge o valoare maximă, după care scade lent prin schimb cu mediul exterior, alura curbei fiind cea din figura 120. Bomba calorimetrică se scoate apoi din vasul calorimetric, se deschide orificiul de evacuare a gazelor și, în final, se demontează. Soluția din interiorul bombei se aduce într-un pahar de titrare și cantitatea de

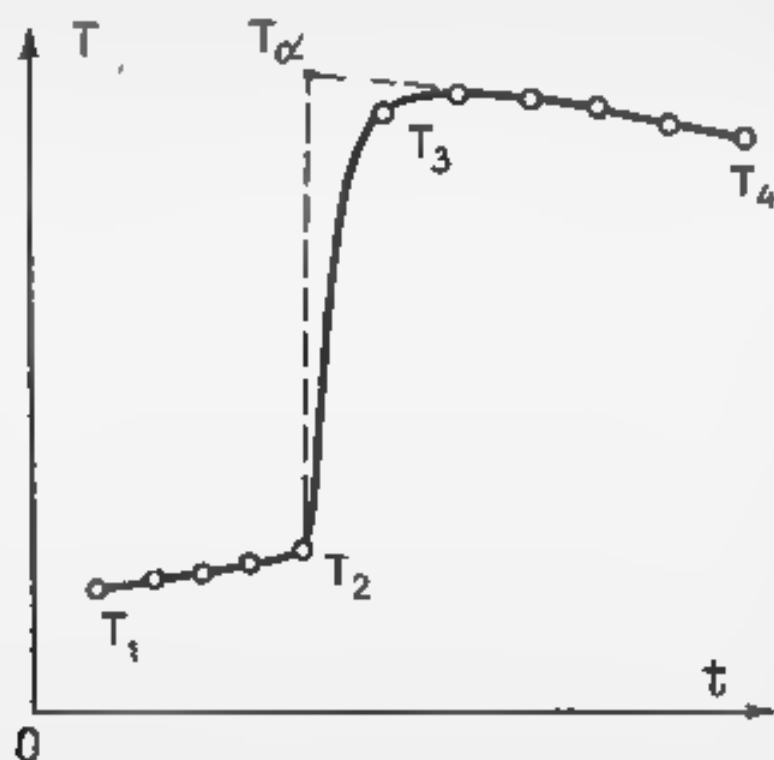


Fig. 120 O curbă tipică temperatură timp pentru combustie

$\text{HNO}_3$  (format din azotul din aer prezent în bombă) se află prin titrare cu soluție de 0,01 n NaOH. Cantitatea de fier nearsă se cântărește și prin diferență se află cantitatea de fier care a ars.

Creșterea de temperatură  $\Delta T^{\text{et}}$  se află prin extrapolarea ultimei părți a graficului până la punctul  $T_2$ , citind apoi înălțimea  $T_2 - T_1$ . Această creștere de temperatură a ansamblului calorimetric se face pe scama caldurii degajate la arderea acidului benzoic, a fierului de fier și la formarea  $\text{HNO}_3$  în soluție și este egală cu.

$$Q_{\text{ced}} = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \Delta H_c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) + n_{\text{Fe}} \cdot \Delta H_c(\text{Fe}) + n_{\text{HNO}_3} \times \times \Delta H_f(\text{HNO}_3) \quad (197)$$

unde prin  $n$  s-a notat numărul de moli corespunzători, iar căldurile moare de combustie sunt  $\Delta H_c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = -3,227 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$ ;  $\Delta H_c(\text{Fe}) = -3,719 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$  și  $\Delta H_f(\text{HNO}_3, \text{ soluție}) = -5,768 \times 10^4 \text{ J/mol}$ .

Căldura absorbită de ansamblul calorimetric ( $Q_{\text{abs}} = C \Delta T^{\text{et}}$ ) este egală, dar de semn contrar, cu căldura degajată în reacție, ceea ce permite calculul capacității calorice:

$$C = (3,227 \cdot 10^6 \cdot n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} + 3,719 \cdot 10^5 \cdot n_{\text{Fe}} + 5,768 \cdot 10^4 \cdot n_{\text{HNO}_3}) / \Delta T^{\text{et}} \quad (198)$$

și se va exprima în J/grad.

Pentru determinarea experimentală a căldurii de combustie a naftalinei se va proceda, practic, exact ca la determinarea capacității calorice  $C$ , numai că, în loc de acid benzoic, se va utiliza naftalină, iar creșterea de temperatură înregistrată va fi egală cu  $\Delta T$ . În acest caz căldura cedată prin combustie va fi egală cu:

$$Q'_{\text{ced}} = n_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \cdot \Delta H_c(\text{C}_{10}\text{H}_8) + n'_{\text{Fe}} \cdot \Delta H_c(\text{Fe}) + n'_{\text{HNO}_3} \cdot \Delta H_f(\text{HNO}_3)$$

Căldura absorbită de ansamblul calorimetric cu capacitatea calorică  $C$  (determinată prin experiența anterioară) pentru a-și mări temperatura cu valoarea  $\Delta T$ , va avea aceeași valoare, dar de semn contrar, adică.

$$Q'_{\text{abs}} = C \Delta T = -Q'_{\text{ced}}$$

Din ultimele ecuații rezultă că valoarea căldurii de combustie a naftalinei se poate calcula astfel:

$$\Delta H_c(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{-C \Delta T - n'_{\text{Fe}} \cdot \Delta H_c(\text{Fe}) - n'_{\text{HNO}_3} \cdot \Delta H_f(\text{HNO}_3)}{n_{\text{C}_{10}\text{H}_8}} \quad (199)$$

ceea ce presupune măsurarea experimentală a creșterii de temperatură produse de arderea unei cantități cunoscute de naftalină și, de asemenea, creșterea de temperatură produsă de o substanță etalon, în aceleași condiții experimentale. Cunoscând căldura de combustie a naftalinei, se poate calcula acum căldura sa de formare, utilizând ecuația (196), în care se cunosc căldurile de formare ale

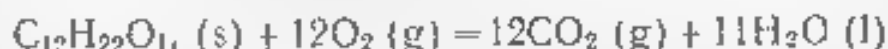
celorlalți participanți la reacție:  $\Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) = 3,963 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ , iar  $\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -2,859 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ .

Notă Numărul de mol de  $\text{HNO}_3$  format este foarte mic încît în mod obșnuit contribuția acestui termen se neglijează

### **Sugestii pentru alte lucrări**

1 Determinarea căldurii de combustie se poate realiza pentru o gama mare de substanțe, incluzand combustibili, alimente etc

2 Utilizand metoda expusă în cazul naltalinei, se poate determina căldura de formare a zaharozei În acest caz reacția de combustie



nu este însoțită de o variație a numărului de moli de gaz și  $\Delta H_r \equiv \Delta U_r$ .

## **B. Efectul termic și concentrația. Titrarea termometrică și entalpică**

### **B.1. ASPECTE CANTITATIVE ALE RELAȚIEI EFECT TERMIC—CONCENTRAȚIE**

Sa considerăm că reacția  $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 \rightarrow \nu_3 P_3$ , în care componenții  $R_1$  și  $R_2$  reacționează pentru a forma produsul de reacție  $P_3$ , este totală și este însoțită de degajare (sau absorbție) de căldură care produce o creștere (sau scădere) de temperatura  $\Delta T$  în vasul de reacție Dacă  $\Delta H_r$  corespunde consumării unui mol din reactantul  $R_1$  care urmează să fie dozat, atunci cantitatea de căldură totală  $Q$  cedată (sau absorbită), corespunzătoare la cei  $n_1$  moli reacționați, va fi

$$Q = n_1 \cdot \Delta H_r \quad (1.100)$$

și este egală cu cantitatea de căldură preluată (sau cedată) de către sistemul calorimetric în care are loc reacția Aceasta din urmă este egală cu

$$Q = C \Delta T = C (T - T_0) \quad (1.101)$$

unde  $C$  — capacitatea calorică a sistemului calorimetric;  $T_0$  — temperatura inițială a sistemului calorimetric,  $T$  — temperatura sistemului calorimetric după reacționarea celor  $n_1$  moli Din relațiile de mai sus rezultă

$$n_1 = C \cdot \Delta T / \Delta H_r = C (T - T_0) / \Delta H_r \quad (1.102)$$



Dacă concentrația soluției titrantului ( $R_2$ ) este mult mai mare decât concentrația soluției substanței ce trebuie dozată ( $R_1$ ), atunci volumul de reactiv introdus în vasul de reacție este mic, în comparație cu volumul soluției din vas și capacitatea calorică a sistemului calorimetric este, practic, constantă. Efectul caloric  $\Delta H_r \cdot V$  poate fi adăugat, de asemenea, ca fiind constant, dacă variația temperaturii nu este prea mare. Ca urmare, ecuația (1.102) se poate scrie, după împărțire la volumul soluției  $V$  din vas, sub forma

$$n_1/V = C \cdot \Delta T / \Delta H_r \cdot V = K \cdot \Delta T \quad (1.103)$$

unde:

$$C / \Delta H_r \cdot V = K = \text{const} \quad (1.104)$$

Deoarece concentrația molară a componentului de dozat  $C_m = n_1/V$ , se poate determina din variația de temperatură înregistrată

$$C_m = K \cdot \Delta T \quad (1.105)$$

Capacitatea calorică a sistemului calorimetric  $C$  se poate determina experimental, efectuând în calorimetrul dat analiza unei reacții pentru care se cunoaște valoarea  $\Delta H_r$  (de exemplu reacția acid tare-bază tare). Dacă se obține valoarea capacității calorice  $C$ , iar pentru reacția de studiat este cunoscută valoarea  $\Delta H_r$ , atunci, măsurând experimental valoarea  $\Delta T$ , se calculează concentrația molară a substanței de dozat, utilizând ecuația (1.103). Corelația dintre variația de temperatură  $\Delta T$  înregistrată experimental și concentrația molară a componentului de dozat  $C_m$  poate fi stabilită pe baza analizei soluției componentului dat la diferite concentrații cunoscute. Această tehnică de determinare a concentrației substanței de dozat din măsurători ale variației de temperatură  $\Delta T$ , provocată de reacția care are loc între substanța de dozat și reactiv, este cunoscută sub denumirea de titrare entalpimetrică. De menționat că adăugarea reactivului  $R_2$  se face deodată cantitatea sa fiind aleasă în exces față de cantitatea stoichiometrică.

Pe de altă parte, reactivul  $R_2$  poate fi adăugat treptat sau continuu peste soluția substanței de dozat  $R_1$ , astfel încât va avea loc o variație continuă sau în trepte a temperaturii sistemului până când  $R_2$  este în exces, moment în care temperatura se va stabiliza. Această stabilizare marchează punctul final al reacției care corespunde consumării unei anumite cantități de reactiv  $R_2$ , din care se poate calcula valoarea concentrației substanței  $R_1$ . În acest caz temperatura înregistrată corespunde titrării termometrice, în care temperatura la care titrant este folosit pentru a determina punctul final al titrării. Ecuația (1.102) se poate scrie în acest caz sub forma

$$T = T_0 + n_1 \cdot \Delta H_r / C \quad (1.106)$$

Dacă temperatura inițială în vasul de reacție este  $T_0$ , pe măsura ce se adăuga reactivul  $R_2$ , temperatura  $T$  variază (crește sau scade), datorită consumării substanței de dozat  $R_1$ , adică a variației numărului de moli  $n$ . Aceasta corespunde adăugării unui număr coresp-

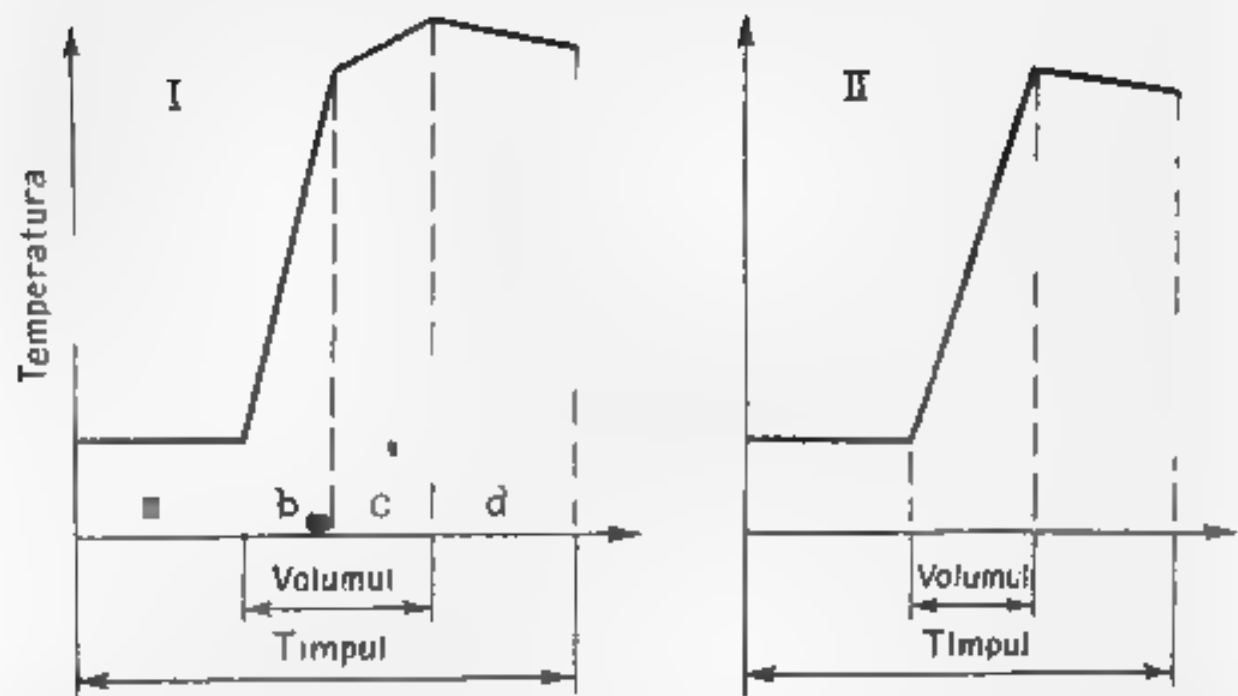


Fig. 1.21 Formele idealizate ale curbelor de titrare termometrică (I) și entalpică (II) în cazul unei reacții exoterme: a — perioada inițială fără adăugare de titrant, b — perioada de reacție cu adăugare de titrant, c — perioada titrantului în exces, cu adăugare de titrant, d — perioada posttitrare, fără adăugare de titrant

punzător de moli  $n_2$ , respectiv a unui volum dat  $V_1$  de reactiv (titrant), adică ecuația (I.106) se poate reformula:

$$T = T_0 + k \cdot V_1 \quad (\text{I.107})$$

unde  $k$  este o valoare ce include constantele de transformare corespunzătoare. Deci pe măsură ce reactantul  $R_1$  se consumă, adică volumul de titrant adăugat crește, temperatura sistemului crește (sau scade) până la atingerea punctului de echivalență.

În figura 1.21 se prezintă forma idealizată a curbelor de titrare în cazul titrării termometrice și entalpice pentru o reacție exotermă. Prin adăugarea continuă sau în trepte a titrantului, temperatura crește, obținându-se o inflexiune netă a curbei de titrare între perioada de reacție (b) și perioada de titrare în exces (c), ce marchează punctul final al titrării în metoda titrării termometrice (I). În titrarea entalpică (II) cantitatea de titrant în exces trebuie să fie adăugată rapid, astfel încât să se obțină o variație bruscă a temperaturii, care să corespundă unui efect termic real. În determinările termometrice și entalpice variația de temperatură  $\Delta T$  trebuie să fie datorată doar reacției chimice considerate. Dar, alături de procesul chimic, intervin și procese de diluare, care produc, de asemenea, o variație de temperatură  $\Delta T_{dl}$ , astfel încât variația totală a temperaturii înregistrate este:

$$\Delta T_{\text{total}} = \Delta T + \Delta T_{dl} \quad (\text{I.108})$$

Ca urmare, dependența concentrației de valoarea variației de temperatură se scrie astfel:

$$C_m = K (\Delta T_{\text{total}} - \Delta T_{\text{dil}}) = K \Delta T_{\text{total}} - K \Delta T_{\text{dil}} \quad (I.109)$$

Notând  $K \cdot \Delta T_{\text{dil}} = B$ , rezultă:

$$C_m = K \cdot \Delta T_{\text{total}} - B \quad (I.110)$$

deci o dependență lineară a concentrației de variația totală a temperaturii  $\Delta T_{\text{total}}$ , linearitate care se pastrează atâta timp, cât modificarea temperaturii soluției de analizat, datorită diluării, rămâne constantă. Din ecuația (I.109) rezultă că:

$$\Delta T_{\text{total}} = (C_m/K) + \Delta T_{\text{dil}} \quad (I.111)$$

Astfel, înalt reprezentând grafic variația de temperatură  $\Delta T_{\text{total}}$ , pentru soluții de concentrații cunoscute, în funcție de concentrație, se obține dreapta de etalonare (figura I.22). Din extrapolarea acestei drepte pentru  $C_m = 0$  se obține valoarea  $\Delta T_{\text{dil}}$ . Desigur că, în cazul în care valoarea caldurii de diluare este nulă, dreapta  $\Delta T_{\text{total}} = C_m$  trece prin originea coordonatelor. Caldurile de diluare pot fi compensate pe cale chimică sau prin tehnica de măsurare. Astfel, o metodă des utilizată este compensarea caldurii de diluare prin metoda diferenței, care constă în adăugarea de reactiv, atât la soluția probei de analizat, cât și la proba «corbă», cu o compoziție identică cu a soluției probei de analizat, exceptând însă componentul ce urmează să fie determinat.

Titrarea entalpică constă în adăugarea bruscă la soluția de analizat a unei cantități de reactant în exces și măsurarea variației de temperatură care însoțește reacția reactivului cu componentul de analizat. Dacă se trasează un grafic de calibrare cu ajutorul unor soluții de concentrații cunoscute, atunci, după adăugarea reactantului în soluția de concentrație necunoscută și măsurarea variației de temperatură a acestei soluții, din graficul de calibrare, se poate determina concentrația componentului studiat. Esența metodei en-

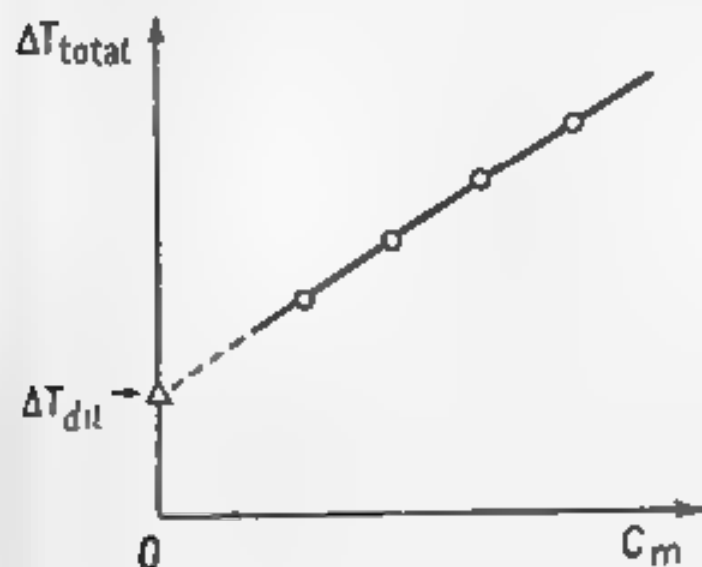


Fig. 122. Grăfic de etalonare variație de temperatură-concentrație

talpometrice de determinare a concentrației constă deci în măsurarea variației de temperatură  $\Delta T$  (sau a unor mărimi proporționale cu aceasta), provocată de o reacție termică dintre substanța de analizat și reactiv, acesta fiind ales în așa fel încât reacția să decurgă într-un singur sens și să fie însoțită de un efect termic suficient de mare. Pentru analiza entalpică pot fi utilizate reacții cu formare de complecși, reacții redox, reacții cu formare de precipitat, reacții de hidratare, procese de chemosorbție, precum și reacții de adiție, polimerizare etc.

În general, ecuația de dependență a concentrației componentului studiat de variația de temperatură a soluției test este de formă polinomială:

$$C_m = A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0 \quad (1.112)$$

unde cu  $x$  s-a notat variația de temperatură  $\Delta T$  sau orice altă mărime care variază proporțional cu  $\Delta T$ . Ecuația (1.112) este valabilă într-un anumit domeniu de concentrație. În majoritatea cazurilor însă valoarea coeficientului de regresie de ordinul II,  $A_2$ , este foarte mică și, practic,  $A_2 = 0$ . Ca urmare, ecuația (1.112) se scrie simplu:

$$C_m = A_1 \cdot x + A_0 \quad (1.113)$$

În condițiile actuale de dezvoltare a electronicii, variația de temperatură poate fi măsurată exact cu termometre electrice, iar utilizarea calculatoarelor dă posibilitatea automatizării complete a măsurătorilor și a aprecierii rezultatelor.

## B.2. APARATURA UTILIZATĂ PENTRU TITRAREA TERMOMETRICĂ ȘI ENTALPICĂ

Precizia măsurătorilor în titrarea termometrică și entalpică este dependentă de exactitatea măsurării temperaturii și a variației de temperatură, precum și a evaluării prin calcul a datelor obținute în timpul măsurătorii. Titrarea termometrică se poate face utilizând un calorimetru adiabatic obișnuit (vezi figura 1.4), reactivul adăugându-se într-o fiolă ca cea prezentată în figura 1.5. Senzorul de temperatură poate fi un termometru Beckmann sau un termistor. Pentru titrarea entalpică se poate folosi, de asemenea, un calorimetru adiabatic obișnuit (cu pereți izolatori) și un instrument pentru măsurarea valorii  $\Delta T$  (termometru Beckmann sau termistor), reactantul fiind introdus într-o pipetă de imersiune (vezi figura 1.5, c și d). Compensarea schimbului de căldură cu mediul exterior se poate face însă mai bine dacă se utilizează un calorimetru adiabatic cu mantă izolantă, prezentat în figura 1.23. În această variantă se introduce o cantitate în soluția de analiză într-un vas, într-o  $1$  și aceeași cantitate în mantaua izolantă  $2$ . Se introduce o pipetă de imersiune  $3$  cu reactiv în vasul de reacție și alta pipetă  $4$  în lichidul din mantaua  $2$ . După realizarea echilibrului termic al sistemului, se adăugă reactiv, atât în vasul de reacție, cât și în mantă și, ca urmare, se produc aceeași variație de temperatură, ceea ce asigură

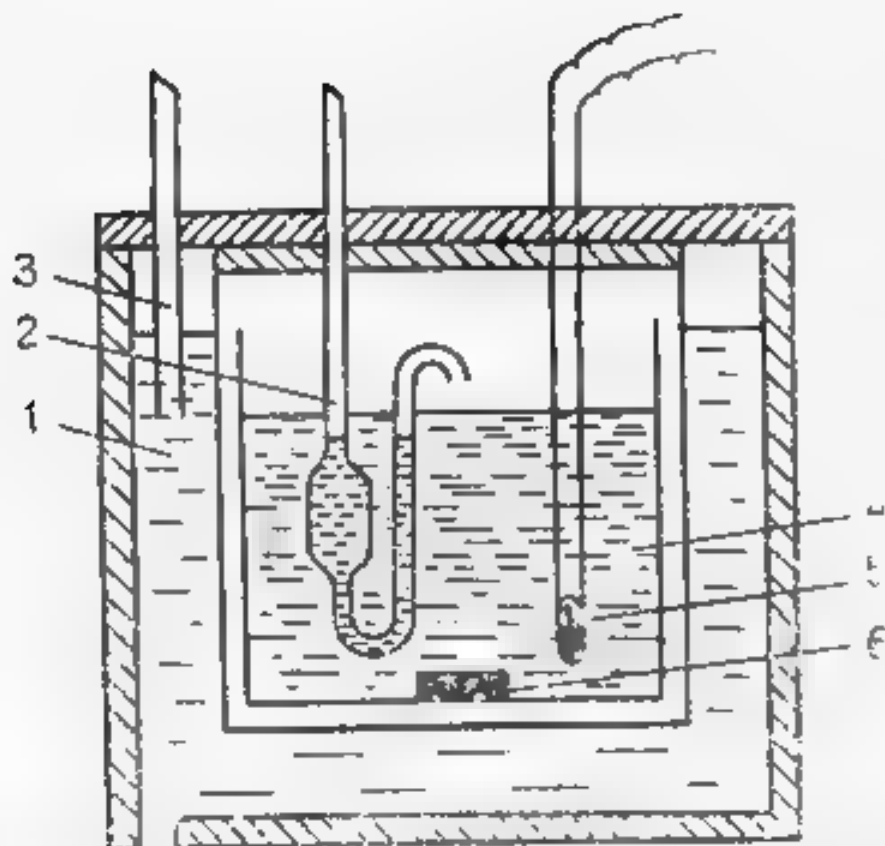


Fig. 123. Calorimetru adiabatic cu mantă izotermă: 1 — mantă izotermă; 2 — lichid de rezervă (ex. reactiv); 3 — pipeta cu reactiv; 4 — vas cu soluție de analizat; 5 — termistor (sau termometru Beckmann); 6 — agitator magnetic.

creșterea fluxului de căldură al vasului de reacție cu mediul exterior, să se poată regresa la zero. Variația de temperatură măsurată  $\Delta T$  va fi proporțională cu cantitatea de substanță din soluția de analizat.

Dacă determinările experimentale se fac cu calorimetre diferențiale cu funcționare manuală sau cu control automat și asistate de calculator, precizia determinărilor termometrice crește mult. Din acest gen de aparate amintim seria instrumentelor DITHERMANAL, produse de firma VASKUT și exportate prin MLTRIMPEX — Budapesta. Sistemul DITHERMANAL este prevăzut ca analizor termometric de precizie, utilizează principiul măsurării diferențiale a temperaturii și operează manual sau automat. Variația de temperatură a soluției probei de analizat este măsurată în funcție de temperatura unei soluții de referință, menținută la o temperatură constantă. Cele două celule (de măsură și de referință) sunt conectate în opoziție într-o punte de măsură și astfel pot fi reduse la minimum variațiile de temperatură ce intervin prin schimb de căldură cu mediul exterior și prin agitare. Măsurarea temperaturii se realizează cu termistoare etalonate pe domeniul de temperatură de  $23 \pm 0,01^\circ\text{C}$ , care sunt cuplate la o punte de măsură. Diferența de voltaj, care apare la terminul punții este proporțională cu variația de temperatură și este monitorizată pe un voltmetru digital. Adăugarea reactivului din pipeta specială, imersată în vasul de reacție,

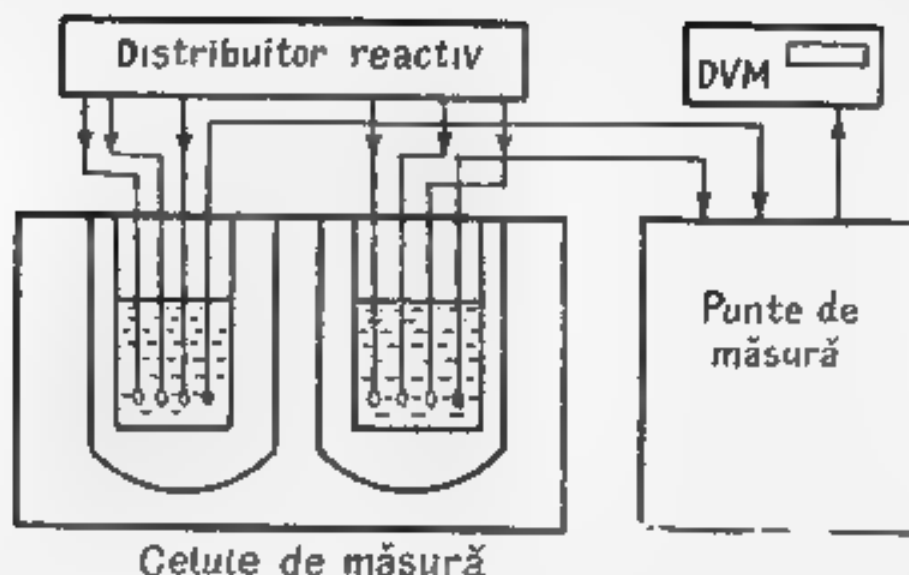


Fig. 124 Schema de principiu a unui aparat DITHERMANAL cu funcționare manuală

se face prin suflarea unui curent de aer în pipetă. În figura 124 se prezintă schema de principiu a unui aparat DITHERMANAL cu funcționare manuală.

Variantele noi ale aparatului DITHERMANAL sunt prevăzute cu o unitate automată de comandă și de evaluare, când corectarea erorilor cauzate de schimbul de căldură cu mediul se face cu ajutorul calculatorului, pe baza unui program adecvat. Calcularea rezultatului se face prin intermediul unei tehnici digitale și este prezentat direct pe ecranul monitorului, putând fi înregistrat și pe o imprimantă conectată la sistem. În figura 125 este prezentată schema de principiu a unor aparate automate DITHERMANAL OD 503/35 care conține o parte de măsurare a variației de temperatură și o parte de control și evaluare.

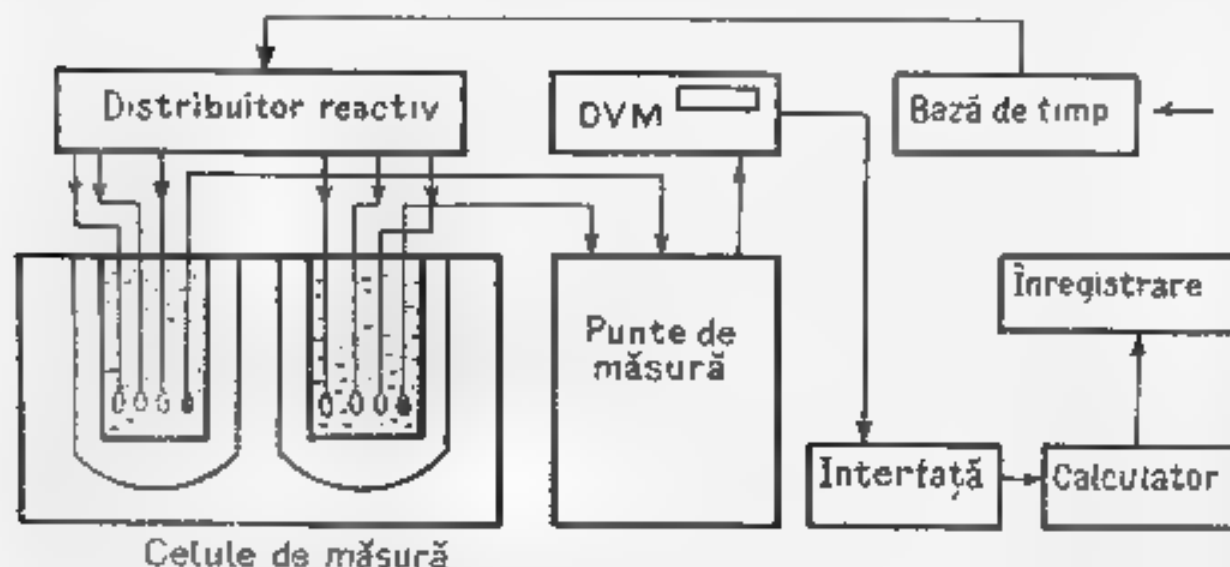


Fig. 125 Schema de principiu a unui instrument DITHERMANAL cu unitate automată de comandă și evaluare

De menționat că aparatul DITHERMANAL poate fi utilizat și pentru determinarea unor efecte termice ale unor procese de amestecare, după o etalonare prealabilă, în vederea evaluării capacității calorice a sistemului. De asemenea, utilizând anexa CALORIMAT, se poate adapta sistemul de evaluare al instrumentului și pentru analiza datelor furnizate de combustia unei substanțe în bomba calorimetrică.

## Lucrarea 9

### Titrare termometrică a HCl cu NaOH

Scopul lucrării este determinarea concentrației HCl cu NaOH, metodă ce se poate folosi pentru orice pereche acid tare—bază tare. Metoda are la bază creșterea marcantă de temperatură, care însoțește reacția dintre HCl și NaOH, datorită efectului caloric puternic exoterm  $\Delta H_r = -57,4$  kJ/mol apă formată. Căldura degajată la adăugarea treptată a NaOH, de concentrație cunoscută, la soluția de HCl, de concentrație ce urmează să fie determinată, produce o creștere de temperatură a soluției. Urmărind creșterea temperaturii soluției de acid clorhidric, pe măsura adăugării unui volum  $V_t$  de hidroxid de sodiu, conform ecuației (I.107), se poate deduce volumul de echivalență  $V_e$ , din care se poate calcula concentrația HCl în soluția studiată (figura I.26).

Experimental, reacția de titrare termometrică se realizează într-un calorimetru adiabatic obișnuit, cu adăugarea reactivului dintr-o bureta, termostată la temperatura soluției din vasul calorimetric. Variația valorii temperaturii din vasul de reacție se poate urmări cu un termometru Beckmann sau cu un termistor, montat într-o punte Wheatstone, alimentată în curent continuu, stabilizat (cca 5V).

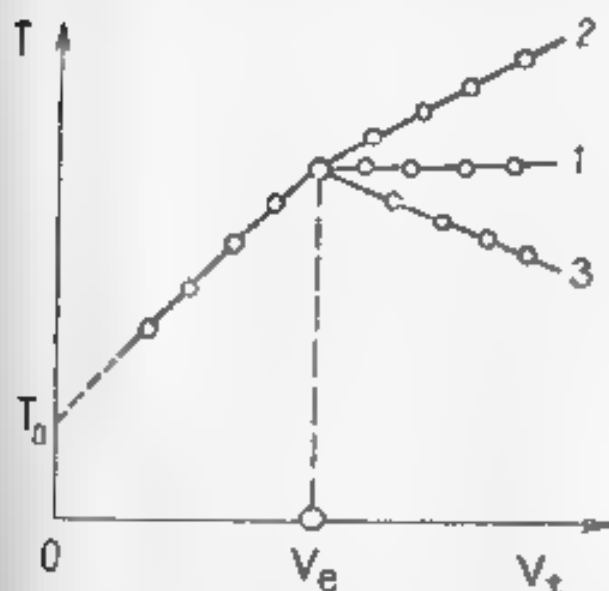


Fig. I.26. Curba de titrare termometrică pentru reacția acid tare—bază tare: 1 — forma ideală, 2 — în prezența unui efect termic datorat diluării NaOH, 3 — în prezența schimbului de căldură cu mediul exterior.

În vasul calorimetric se introduce un volum  $V_x$  din soluția de HCl, a cărei concentrație  $C_x$  trebuie determinată, se assemblează calorimetrul și se pornește agitarea, așteptând un timp de cca cinci minute realizarea echilibrului termic al sistemului. În acest moment se notează temperatura  $T_0$  a sistemului. Se adaugă NaOH (cca 1 cm<sup>3</sup>) în bureta termostată și se așteaptă cca un minut până se reechilibrează termic sistemul, când se citește o valoare mai mare a temperaturii  $T$ . Se continuă operația de adăugare a NaOH până ce temperatura din vasul de reacție începe să se stabilizeze la o valoare constantă, ceea ce ar corespunde dependenței de tipul 1, prezentată în figura 126. În cazurile 2 și 3 din figura 126, se continuă adăugarea lui NaOH până când temperatura variază linear. Dacă se utilizează un termistor ca sensor de temperatură, se procedează la echilibrarea punții Wheatstone, înainte de adăugarea titrantului, când se citește o diviziune  $\varphi_0$  pe aparatul de măsură care funcționează ca instrument de «zero». După fiecare adăugare de NaOH rezistența termistorului va varia, datorită creșterii de temperatură și, prin urmare, puntea se dezechilibrează, instrumentul de măsură indicând o diviziune  $\varphi$  proporțională cu valoarea temperaturii.  $T = \varphi \cdot \alpha + T_0$  (1.107) se poate scrie deci sub forma:

$$\varphi = \varphi_0 + k \cdot V_t \quad (1.114)$$

și curba de titrare se reprezintă în coordonate  $\varphi - V_t$ . Calcularea concentrației acidului clorhidric  $C_x$  se face cunoscând valoarea volumului de NaOH,  $V_e$ , obținută din reprezentarea  $T - V_t$  sau  $\varphi - V_t$ , necesar pentru neutralizarea acidului din soluția analizată, al cărui volum este  $V_x$ . Deci:

$$C_x = V_e \cdot C_t / V_x \quad (1.115)$$

unde  $C_t$  este concentrația NaOH. Se înțelege că  $V_x$  și  $V_e$ , respectiv  $C_x$  și  $C_t$ , se exprimă în aceleași unități (de exemplu volumul în litri și concentrația în mol/l).

**Observație:** Volumul de titrant adăugat trebuie să fie mult mai mic decât al soluției de analizat, pentru a nu modifica capacitatea calorică a sistemului.

## Lucrarea 10

### Titrarea termometrică a $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Reacția dintre  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  și  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  este exotermă și permite utilizarea metodei titrării termometrice pentru determinarea concentrației  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , utilizând ca titrant o soluție de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de concentrație cunoscută. Metodica determinărilor experimentale și calculele sunt prezentate în paragraful anterior, referitor la sistemul HCl - NaOH. În acest caz este necesar ca am-



bele soluții (soluția de  $K_2Cr_2O_7$  și soluția de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ ) să aibă aceeași cantitate de  $H_2SO_4$ , deoarece, în caz contrar, căldura care apare la diluarea acidului sulfuric poate masca într-o oarecare măsură sfârșitul reacției

## Lucrarea 11

### Titlarea termometrică a $Zn^{2+}$ cu tartrat disodic

La titrarea ionilor de  $Zn^{2+}$  cu tartrat disodic se obține o creștere a temperaturii, această creștere având loc însă în două etape distincte, corespunzătoare formării combinațiilor complexe corespunzătoare.

## Lucrarea 12

### Analiza unui amestec de $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$ prin titrare termometrică

Metoda titrării termometrice se poate aplica și la analiza unui amestec de componenți, prin titrare cu același reactant, cu condiția ca valorile căldurilor de reacție corespunzătoare să fie de semn contrar. Astfel un amestec de  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$  poate fi titrat termometric cu Complexon III, întrucât reacția de complexare pentru calciu este exoterma, iar cea pentru magneziu endoterma.

## Lucrarea 13

### Determinarea concentrației ionilor $Cr(VI)$ prin titrare entalpică (calorimetrică)

Scopul lucrării este determinarea cromului din soluții de  $K_2Cr_2O_7$  care conțin ioni  $Cr(VI)$ , prin titrare cu hidroxilamină acidulată cu  $HCl$ , când ioni  $Cr(VI)$  se reduc la ioni  $Cr(III)$ . Reacția redox este însoțită de o degajare importantă de căldură astfel încât, măsurarea  $\Delta T$ , se poate determina concentrația ionului de crom, după o etalonare prealabilă cu probe de concentrații cunoscute. Măsurătorile se pot face utilizând aparatura descrisă în paragraful 12.9, metoda de lucru fiind expusă mai jos pentru fiecare tip de aparat utilizat.

**1. Calorimetrul adiabatic obișnuit (cu izolare termică).** Se prepară 8—9 soluții de  $K_2Cr_2O_7$  de concentrații cunoscute, în domeniul 0,01—2 M. Se iau 190 ml soluție care se acidulează cu 10 ml solu-

ție de HCl (obținută din HCl cu  $d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ , diluat cu apă în raportul 1 : 1) și se introduce cei 200 ml în vasul de reacție. În lăzile de imersiune se introduce 10 ml hidroxilamina acidulată cu HCl. Se începe înzăd caloricimetricul se porneste agitarea soluției și, după realizarea echilibrului termic al sistemului, se «suflează» hidroxilamina din lăzile peste soluția din vas, când are loc o creștere de temperatură  $\Delta T$ . Se repetă determinările pentru toate soluțiile de concentrație cunoscută, astfel încât se poate construi graficul de etalonare  $\Delta T - C_m$ .

Pe baza lui apar același gen de determinare pentru o soluție de bicromat de potasiu de concentrație necunoscută, din valoarea  $\Delta T$  măsurată în acest caz, se va citi mărimea concentrației corespunzătoare, din graficul de etalonare.

2. Calorimetrul adiabatic cu manta izolantă (vezi figura 1.23). În acest caz, paralel cu reacția studiată se adaugă reactiv și, în mod simultan, se efectuează operație prin care în manta se menține o temperatură constantă ca în vasul de reacție și deci se asigură adiabaticitatea sistemului.

3. Calorimetrul DITHERMANAL cu funcționare manuală (figura 1.24). De data aceasta se simplifica principul măsurării diferenței de temperatură, în lăzile se soluția de analizat și o soluție de reactiv. Soluția de reactiv se prepară în aceeași condiție de probă de siguranță ca și componentul ce trebuie determinat. În camera din sticlă se introduce deci soluția de analizat, iar în cea din cupru soluția de reactiv. După realizarea echilibrului termic, se adaugă reactivul din camera de imersiune prin soluția din camera de imersiune controlată (vezi fig. 1.24). Temperatura crește în vasul de reacție iar valoarea  $\Delta T$  se citesc pe un instrument diferențial de voltag  $\Delta T$  proporțional cu variația temperaturii  $\Delta T = k \Delta T$ . Aritmici de voltag  $\Delta T$  este proporțional cu variația temperaturii  $\Delta T$  (DVM) și se citesc pe ecranul calculatorului. Deoarece reactivul este adăugat se înregistrează variația temperaturii  $\Delta T$  în funcție de  $\Delta T$ .

4. Calorimetrul DITHERMANAL cu funcționare automată (figura 1.25). Sistemul DITHERMANAL este automatizat și o programă de calcul și evaluare este înlocuit pe baza unui program compensator, calculul permite descoperirea operației de adăugare a reactivului, măsurarea valorii  $\Delta T$  și corectarea precu și estimarea rezultatelor măsurii. Pentru măsurarea temperaturii se cunoaște că variația temperaturii de corectare (temperatura de gradul I sau II, prezentate în paragraful 1.2.4) și corectarea se poate scrie în forma  $y = A_2 x + B_2$  sau  $y = A_1 x + B_1$ , dacă  $y = C_m$  (concentrația), iar  $x$  reprezintă valoarea  $\Delta T$  (sau  $\Delta T$ ). Cunoșcând coeficienții  $A_1$ ,  $A_2$  și  $B_2$ , calculatorul poate programa astfel rezultatele încât să se obțină remplășii unități de concentrație.

Este deci necesar ca, mai întâi, să se traseze graficul de calibrare utilizând soluții de  $K_2Cr_2O_7$  de concentrații cunoscute. Pentru aceasta se prepară o soluție de  $K_2Cr_2O_7$  în apă, de concentrație 0,01 molar, din care se măsoară următoarele volume: 1,2, 5, 10; 20, 50, 100 și 150  $cm^3$ . Se adaugă la fiecare dintre aceste volume 10  $cm^3$  soluție de HCl (obținută din soluție de HCl cu  $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$  diluată la dublu cu apă) și se aduce până la un volum de 200  $cm^3$  prin adăugare de apă distilată. Se pregătește, de asemenea, o probă de referință care nu conține  $K_2Cr_2O_7$ , ci numai HCl și apă. Concentrațiile soluțiilor de bicromat de potasiu preparate au următoarele concentrații ( $g/1000 \text{ cm}^3$ ): 0,015, 0,029, 0,073, 0,147, 0,294, 0,735; 1,471 și, respectiv, 2,206.

Se fixează temperatura inițială a soluțiilor (23°C) și se pune prima soluție în celula de măsură din stângă. Se imersează în această soluție un electrod conținând 10 cm<sup>3</sup> peroxid de hidrogen și HCl și se prizează în capacul celulei. În celula de măsură din dreapta se introduce soluția de referință. Se introduce în memorie calculatorului programul de lucru cu numărul său de identificare (de exemplu PROGRAM NORMAL) și apoi se introduc datele necesare în program și se începe măsurarea. Programul este conceput astfel încât în funcție de răspunsul calculatorului să fie posibil să se facă determinarea. Astfel, trebuie să indicăm câți componenți vrem să determinăm (în cazul dat un component), care sunt acești componenți și care sunt soluțiile de referință care sunt în valorile de corecție. În cazul dat se determină (de exemplu 60) și după aceea se realizează determinarea corectându-se prin noi soluții, ca în cazul de corecție a variației de voltaj  $V_f$  corectată care este proporțională cu valoarea  $V_f$  corectată. Se repetă determinarea înregistrându-se valorile  $V_f$  corectate pentru diferite soluții studiate. În tabelul 14 se dau valorile  $V_f$  pentru diferite soluții studiate.

Un program pentru determinarea coeficientilor de regresie.

se pot calcula valorile  $A_0$ ,  $A_1$  și  $A_2$ , reprezentând reținerile de calibrare. Pentru aceasta în memoria calculatorului se înregistrează perechi de date  $\Delta E - C_m$  și se dă comanda pentru calcularea valorii  $A$  după a valorilor  $A_0$  și  $A_1$ . Se efectuează determinarea  $A$  a probei de  $K_2CrO_4$  de concentrație necunoscută, procedând similar ca pentru soluțiile de concentrație cunoscute. Când calculatorul înregistrează valoarea  $A$  corectivatoare. Pe baza grafiului de calibrare se poate afla de reținere  $A_0$  și  $A_1$  și se calculează valoarea  $A$  corectivă și se poate afla valoarea  $C_m$  a probei de  $K_2CrO_4$ .

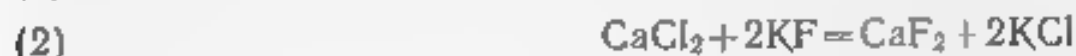
Let us find the normal gradient of the function  $U(x, y, z)$  at the point  $(x_0, y_0, z_0)$ .

[illegible]

## Lucrarea 14

### Determinarea conținutului de calciu prin titrare entalpică

Pentru determinarea ionului  $\text{Ca}^{2+}$  se pot folosi reacțiile care decurg cu o variație importantă de entalpie cum ar fi:

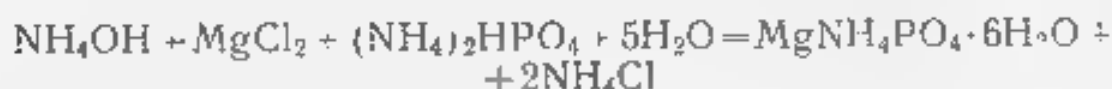


precum și reacția dintre  $\text{Ca}^{2+}$  și EDTA, în mediu analitic de pH corespunzător.

## Lucrarea 15

### Determinarea conținutului de magneziu prin titrare entalpică

Reactivul utilizat în titrarea entalpică a  $\text{Mg}^{2+}$  este  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  când, în mediu analitic ales adecvat, are loc reacția



Influența negativă a  $\text{Ca}^{2+}$  se poate elimina, dacă se precipită, în prealabil, calciul ca oxalat,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

#### C. Metode termic-dinamice.

##### Analiza termică diferențială (DTA)

##### și calorimetria diferențială

##### cu compensarea puterii calorice (DSC)

Aceste metode se referă la studiul unor procese de neechilibru și permit determinări cantitative de călduri de transformare de fază, călduri specifice, călduri de reacție, precum și determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) a polimerilor ( $T_g$ ). Datele experimentale permit, în unele cazuri, obținerea de informații noi privind relațiile dintre structura moleculară și proprietățile termodinamice.

## C.1. PRINCIPII ȘI APARATURA

### C.1.1. Analiza termică diferențială (DTA)

Analiza termică diferențială (DTA) este o tehnică folosită pentru detectarea efectelor termice care însoțesc transformările fizice sau chimice ce au loc într-o substanță, atunci când temperatura sa este variată printr-o regiune de tranziție sau reacție, cu auto-

ral unei încălziri sau răcir, programate DTA sau spectrometria termică măsoară variația de energie termică care are loc în substanță în funcție de temperatură. Experimental, proba este încălzită în paralel cu un material inert (de referință), la o viteză de încălzire constantă, iar diferența de temperatură este înregistrată în funcție de temperatură. În determinările DTA temperatura blocului de încălzire este programată să crească linear cu timpul. Materialul de referință este inert din punct de vedere termic pe domeniul dat de temperatură.

Transformările studiate prin DTA pot fi: a) transformări de ordinul I, caracterizate printr-o variație bruscă a derivatelor de ordinul I ale energiei Gibbs (adică volumul, entropia, entalpia,

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V \neq 0, \quad (\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S \neq 0,$$

$$[\partial(\Delta G/T) / \partial T]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \neq 0$$

și care pot fi exoterme și endoterme și b) transformări de ordinul II, pentru care variațiile derivatelor de ordinul I ale energiei Gibbs sunt nule ( $\Delta V = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S = 0$ ), dar variază în salt derivatele de ordinul II ale energiei Gibbs




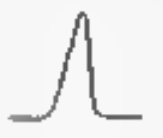





$$(\partial^2 \Delta G / \partial T^2)_P = -\Delta C_p / T \neq 0$$

$$(\partial^2 \Delta G / \partial P^2)_T = (\partial \Delta V / \partial P)_T = -\Delta \beta \neq 0$$

$$(\partial^2 \Delta G / \partial P \partial T) = (\partial \Delta V / \partial T)_P = \Delta \alpha / V \neq 0 \quad (1.16)$$

unde  $\alpha$  = coeficientul de dilatare termică izobară,  $\beta$  = coeficientul de compresibilitate izotermă. Variațiile acestor mărimi sunt prezentate schematic în tabelul 1.5.

Tabelul 1.5 Transformări evidențiate prin DTA

	Transformări de ordinul I		Tranziții de ordinul II
	Endoterm	Exoterm	
Entalpia			
Capacitatea calorică			
Variația de temperatură			

Temperatura →

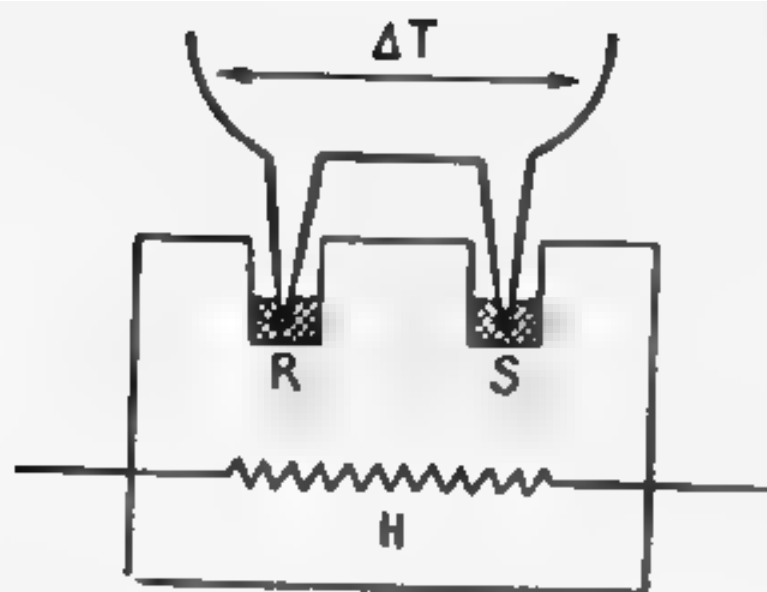


Fig. 1.27. Schița celulei DTA

Linia orizontală din spectrul termic semnifică echilibrul termic între referință și probă; apoi, o dată cu creșterea programată a temperaturii, dacă în probă are loc un proces endoterm, temperatura probei rămâne în urma temperaturii referinței, în timp ce în prezența unui proces exoterm, temperatura probei o depășește pe cea a referinței. Principiul unei celule DTA este ilustrat schematic în figura 1.27. Ceula include proba *S* și un material de referință *R* introduse într-o cameră conținând elementul încălzitor *H*. Termocuplurile, plasate în centrul probei și referinței, măsoară temperaturile și diferența de temperatură dintre ele. Această diferență de temperatură, depinde de densitatea conductibilității termice, a căldurii specifice și difuzivității termice a probei și referinței.

În figura 1.28, se prezintă spectrul termic al unei substanțe, care, la încălzirea sa pe domeniul dat de temperatură, suferă o serie de transformări exoterme și endoterme. La o temperatură egală cu  $T_g$  proba suferă o tranziție vitroasă, când, datorită capacității sale calorice mult mai mari, necesarului mult mai mare de căldură și, drept consecință, temperatura sa rămâne în urma referinței, fenomenul fiind înregistrat ca având efect endoterm. Dacă proba cristalizează la încălzire, atunci procesul este însoțit de degajarea unei cantități de căldură — căldura de cristalizare —, temperatura probei crește și termograma prezintă un pic exoterm la  $T_c$  — temperatura la care viteza de cristalizare este maximă. La încălzirea ulterioară a probei cristalele se topesc, se absorbte căldură și apare un pic endoterm la  $T_m$  — definit ca temperatura la care viteza de topire este maximă. În temperaturi mai mari pot avea loc în probă și alte transformări, de exemplu la  $T_{deg}$ , care este un proces exoterm, în timp ce descompunerea este endotermă ( $T_{deg}$ ).

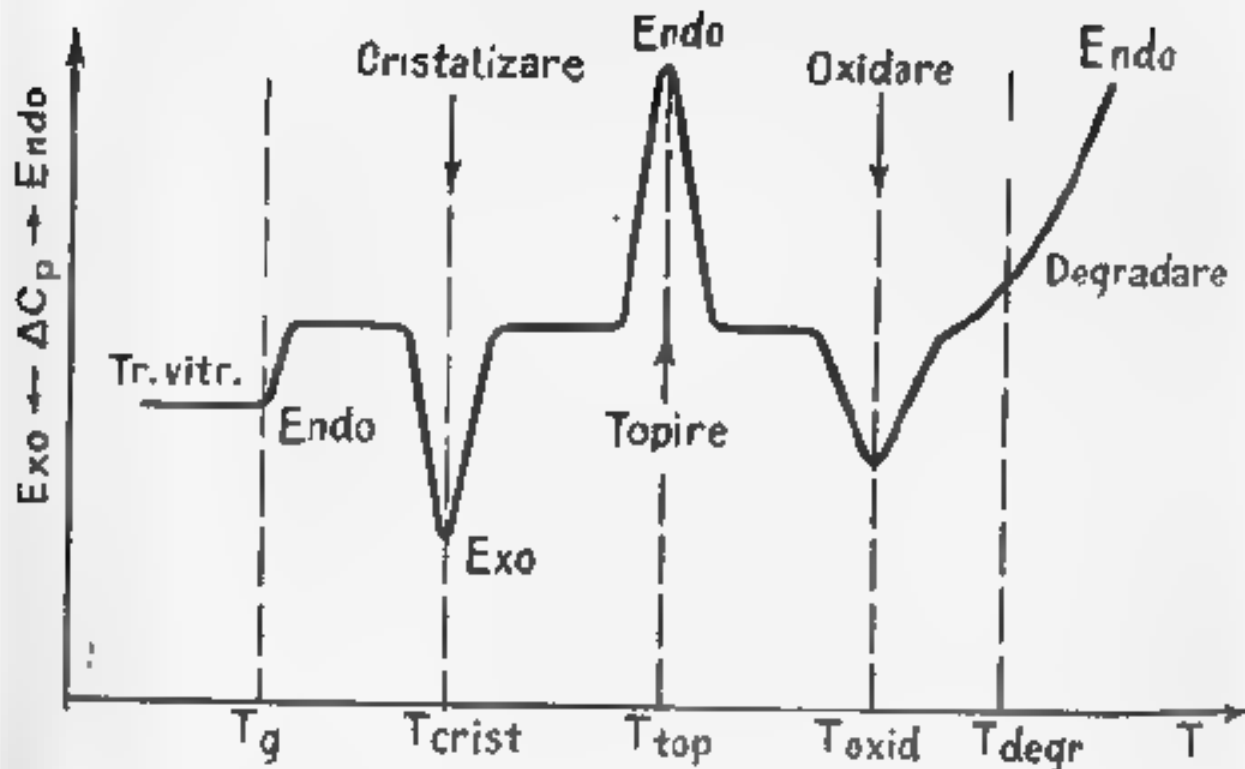


Fig. 1.28 Spectrul termic DTA

## C1.2. Calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (D S C)

Deosebirea esențială între DTA și calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (în engleză Differential Scanning Calorimetry – DSC) constă în sistemul de încălzire și modul de operare a instrumentului. În metoda DSC proba și referința sunt încălzite separat (figura 1.29), iar energia termică este ajustată continuu, în funcție de efectele termice din probă, în așa fel încât proba și referința să se mențină la aceeași temperatură. Diferența de energie termică necesară pentru a menține această condiție este în-

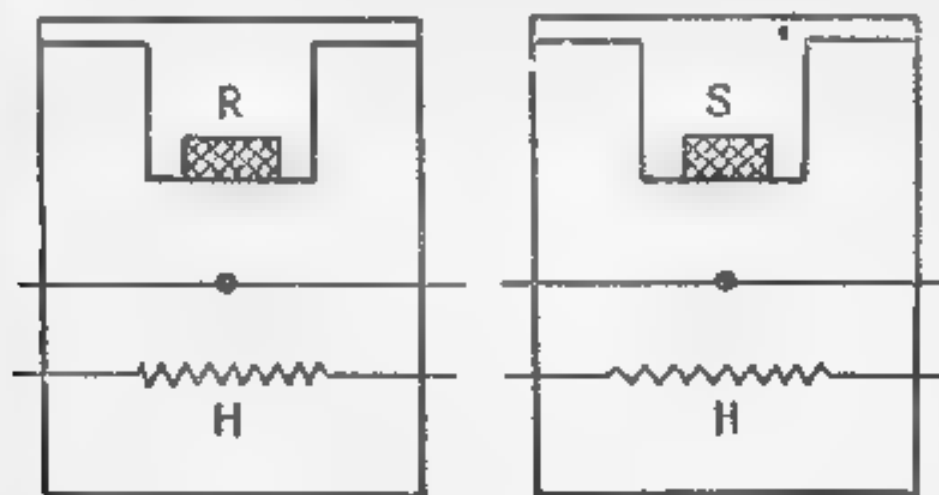


Fig. 1.29. Schema celulei DSC

registrată în funcție de temperatura programată a sistemului. Deci temperaturile probei și referinței sunt menținute constante, în timp ce se realizează un program de încălzire cu viteză constantă. Aria picului din spectrul DSC este o măsură a energiei electrice necesare pentru a menține proba și referința la aceeași temperatură. Constanta de calibrare care leaga aria picului DSC de energia calorică este constantă și cunoscută exact, astfel încât este posibilă o analiză riguros cantitativă. Metoda DSC este preferabilă metodei DTA la determinarea efectelor termice, fiind calibrată direct în valori ale energiei. Simultan cu înregistrarea curbei DTA, unele aparate permit înregistrarea și a unor curbe suplimentare: curbă termogravimetrică (TG), curbă de pierdere în greutate (PDR), curbă termogravimetrică derivată (DTG), curbă variației temperaturii (T), iar aparate mai perfecționate permit și punerea în evidență a produselor volatili (EGD), precum și analiza cantitativă a produselor volatili rezultați în procesul studiat (IGA). Cuprinderea mai multor tehnici trebuie făcută însă cu prudență, deoarece condițiile care pot favoriza marimea preciziei uneia dintre tehnici pot conduce la reducerea preciziei celeilalte tehnici.

Dintre metodele utilizate în studiul comportării unui sistem la încălzire programată, trebuie să notăm pe cele mai utilizate la cotarea laboratoarelor fizico-chimice: derivatograful M O M (Budapesta, Ungaria), model WILDER (Elveția), termogravizatorul Perkin Elmer (S.U.A.), termogravizatorul Du Pont (S.U.A.). Aparatele moderne sunt automatizate, fiind controlate de calculator (termoanalizoarele Du Pont DSC 2900 și TGA 2910).

## C2. INTERPRETAREA CURBELOR TERMICE. CALCULUL EFECTELOR TERMICE

Interpretarea calitativă a curbelor termice permite ca, din valoarea  $\Delta T$ , să se stabilească dacă procesul este endoterm sau exoterm și să se determine temperatura caracteristică a procesului din valoarea la care corespunde variului picului înregistrat. Interpretarea cantitativă presupune evaluarea efectelor termice care însoțesc procesele energetice studiate, ceea ce nu pune naltă valoarea instrumentului energetic utilizat. Materialul inert (materialul de referință) de masă  $m_{in}$  și caldura specifică  $c_{in}$  se va încălzi de la temperatura  $T_{in,1}$  la temperatura  $T_{in,2}$ , prin absorbția unei cantități de caldura corespunzătoare celei la cuptor, ce se afla la temperatura  $T_c$ . Această cantitate de caldura furnizată de cuptor, prin conducție termică, va depinde de diferența de temperatură între cuptor și referință, coeficientul de proporționalitate fiind tocmai conductibilitatea termică a materialului inert,  $k_{in}$ . Deci:

$$m_{in} \cdot c_{in} (T_{in,2} - T_{in,1}) = k_{in} (T_c - T_{in}) \quad (I.117)$$

Proba de masă  $m_p$ , caldura specifică  $c_p$  și conductibilitate termică  $k_p$ , este încălzită în același cuptor, de la temperatura  $T_{p,1}$  la temperatura  $T_{p,2}$ . Căm în proba are loc un proces energetic și deci se



va absorbi (sau degaja) în unitatea de timp o cantitate de energie calorică,  $dH/dt$ , atunci bilanțul termic va fi

$$m_{pr} (dH/dt) + k_{pr} (T_c - T_{pr}) = m_{pr} \cdot c_{pr} (T_{pr,2} - T_{pr,1}) \quad (I.118)$$

Dacă se iau cantități de probă și de material de referință, practic, egale și se consideră că valorile căldurii or specifice ale probei și referinței sunt egale, atunci și valorile  $(T_{in,2} - T_{in,1})$  și  $(T_{pr,2} - T_{pr,1})$  sunt egale și deci ecuația (I.118) se poate rescrie astfel ținând seama de relația (I.117):

$$m_{pr} (dH/dt) = k_{in} (T_c - T_{in}) = k_{pr} (T_c - T_{pr}) \quad (I.119)$$

Admițând că valorile conductibilităților termice ale probei și referinței sunt egale, rezultă

$$m_{pr} (dH/dt) = k (T_{pr} - T_{in}) = k \cdot \Delta T \quad (I.120)$$

Valoarea  $\Delta T$  este tocmai semnalul înregistrat în determinările DTA. Această valoare variază cu timpul de desfășurare a procesului (timpul de încălzire), astfel încât, integrând ecuația (I.120) în intervalul de timp  $t_1 \div t_2$ , rezultă.

$$m_{pr} \int_{t_1}^{t_2} (dH/dt) dt = k \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (I.121)$$

sau,

$$m_{pr} \cdot \Delta H = k \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \quad (I.122)$$

$\Delta H$  fiind variația de entalpie în procesul dat, corespunzătoare unității de masă. Integrala din ecuația (I.122) reprezintă aria  $A$  a picului înregistrat în coordonatele  $\Delta T - t$ , între valorile de timp  $t_1$  și  $t_2$ , respectiv temperaturile  $T_1$  și  $T_2$  (ce corespund începutului vârfului DTA și terminării acestuia).

$$A = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \quad (I.123)$$

și poate fi obținută prin metode cunoscute (planimetrare, cântărire, asemănare cu suprafața unui triunghi sau utilizând metoda ordonatei medii sau metoda trapezelor). Deci pentru determinarea căldurii de transformare  $\Delta H$  în procesul studiat (sau a masei  $m$  în cazul cunoașterii valorii  $\Delta H$ ), se admite, în general, o proporționalitate directă între cantitatea de căldură ce însoțește procesul dat și suprafața picului corespunzător:

$$Q = m_{pr} \cdot \Delta H = k \cdot A \quad (I.124)$$

În determinările DSC semnalul înregistrat este chiar cantitatea de energie ce trebuie furnizată probei (sau preluată de la probă) pentru a menține proba și referința la aceeași temperatură. Sem-

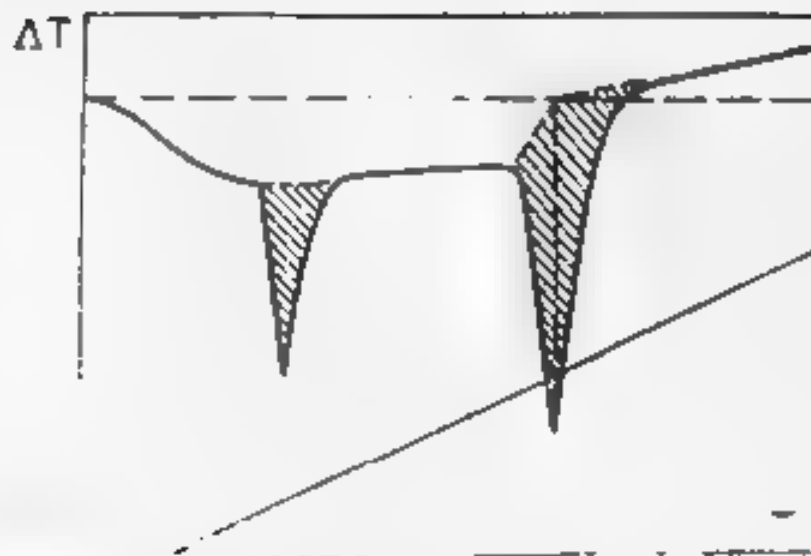


Fig. 1.9. Termograma ilustrând căile de selectare a liniei de bază

nalul înregistrat prin DSC va avea sensul invers celui înregistrat prin DTA, iar suprafața de sub curbă este o măsură directă a variației de entalpie în procesul studiat și prin această măsurătorile DSC sunt mult mai adecvate pentru determinarea efectelor termice.

Interpretarea cantitativă a curbelor DTA și DSC se bazează deci pe principiul că, din punct de vedere termodinamic, cantitatea de căldură  $Q = \Delta H$  este egală de o singură dată cu variația de entalpie  $\Delta H$  care însoțește procesul energetic studiat, astfel încât este posibilă calcularea valorii efectului termic din suprafața picului înregistrat. Pentru evaluarea efectelor termice este necesară cunoașterea factorului operațional  $k$ , ceea ce se poate realiza prin etalonarea suprafeței DTA, procedând la calibrarea metodelor cu substanțe cunoscute care suferă transformare energetică în același domeniu de temperatură ca proba de studiat și pentru care se cunoaște căldura care însoțește procesul energetic dat.

O problemă importantă în evaluarea suprafeței picului este interpretarea corectă a liniei de bază. În figura 1.30 este ilustrată o tehnică de alegere a liniei de bază pentru calcularea corectă a suprafeței picului. Tabelul 16 prezintă câteva substanțe etalon recomandate pentru calibrarea DTA și DSC.

Pentru revizuirea tranzițiilor de ordinul II este necesară o sensibilitate înaltă a aparatelor DTA și DSC utilizate, fenomenul fiind caracterizat de o simplă ocazie de caldura caldă. Spectrul termic. În figura 1.1 se redă variația capacității calorice corespunzătoare tranziției vitroase și tehnicile posibile de evaluare a temperaturii de tranziție vitroasă  $T_g$  utilizate în literatură.

Astfel, o convenție identifică temperatura de tranziție vitroasă ca fiind egală cu  $T_{g1}$  (punctul la care apare o discontinuitate în curba  $C_p - T$ ), alta consideră ca fiind valoarea  $T_{g2}$  (intersecția

**Tablul 1.6** Substanțe etalon utilizate pentru etalonarea suprafețelor  
DTA și DSC

Temperatura, °C	Substanța etalon	$\Delta H$ , J/g
-38,9	Mercur	11,34
69,4	Acid stearic	199,5
69,8	Difenil	120,54
80	Naftal nă	145,74
212	Azolat de argint	74,34
271	Bismut	62,61
419,5	Zinc	102,48
961	Argint	105
1069	Sulfat de potasiu	220,9

linei de bază cu porțiunea crescătoare a curbei), iar o a treia, indică ca temperatură de tranziție vitroasă valoarea  $T_{g3}$  (temperatura corespunzătoare jumătății din creșterea capacității calorice)

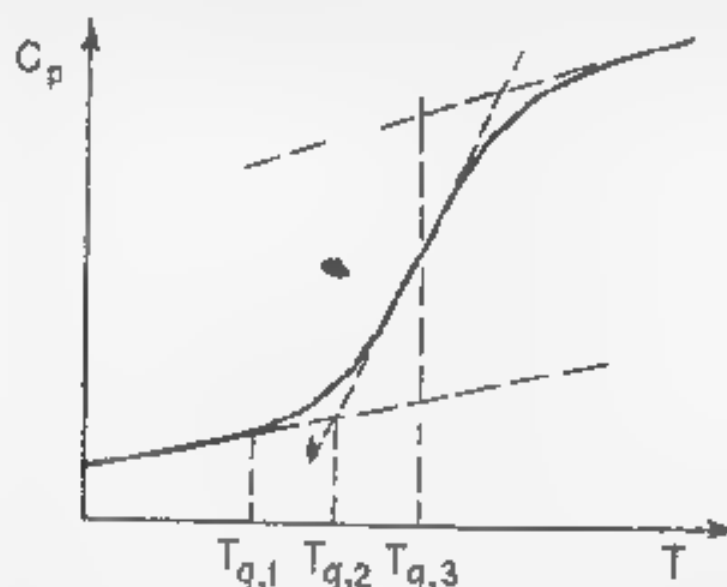


Fig. 1.11 Modalități de evaluare a temperaturilor de tranziție vitroasă din spectrul termic

## Lucrarea 16

### Fenomene fizice și chimice detectabile prin metode termic-dinamice

#### 16.1 Analiza termică diferențială a unui compus cristalin Fenomenul de topire-cristalizare

Scopul lucrării este determinarea temperaturii de topire și a căldurii latente de topire ale unui compus cristalin ( $\text{KNO}_3$ ). Un compus cristalin se caracterizează printr-o temperatură bine definită a trecerii, de la faza solidă la faza lichidă (temperatura de topire

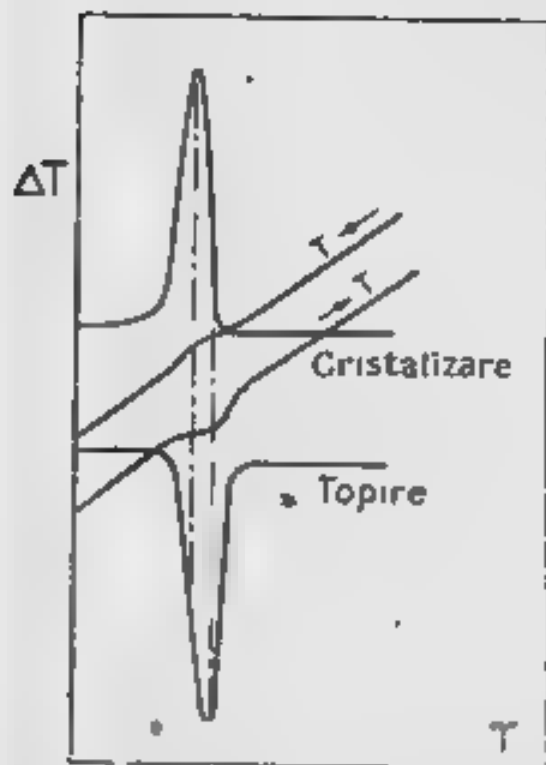


Fig. 1.32 Spectrul DTA al unui compus cristalin

$T_{top}$ ), fenomen ce este însoțit de o absorbție de căldură, denumită căldură latentă de topire. Fenomenul invers se numește cristalizare. O dată cu creșterea temperaturii, crește frecvența de vibrație a atomilor în moleculă, iar la o temperatură dată atomii părăsesc pozițiile lor din rețeaua cristalină. Ca urmare a distrugerii ordinii caracteristice solidului cristalin are loc tranziția la starea de fază lichidă. Cristalizarea unei topituri a unei substanțe pure la răcirea topituri ar trebui să aibă loc la aceeași temperatură ca și topirea, dar, experimental, se constată existența unei subrăcirii, astfel încât procesul de cristalizare începe doar la temperatura corespunzătoare vârfului picului topituri (figura 1.32).

Experimental se va proceda la înregistrarea curbei DTA pentru  $KNO_3$  pur, cu un termomolizor Du Pont sau cu un aparat care permite înregistrarea variației de temperatură  $\Delta T$  între probă și referință ( $Al_2O_3$  calcinat), în funcție de timpul de încălzire (sau temperatura la diferite momente ale determinării). Se utilizează o viteză de încălzire de cca  $10^\circ C/min$  și o cantitate de probă de maximum 300 mg. Se citește, din spectral DTA înregistrat, temperatura de topire care va corespunde vârfului picului obținut. Din aria picului obținut se va determina valoarea căldurii latente de topire a  $KNO_3$ , dacă se face calibrarea cu o substanță etalon și anume, în acest caz cu  $NaNO_3$ , pentru care  $t_{top} = 306,2^\circ C$ , iar  $\Delta H_{top} = 185,64 J/mol$ . Se va analiza și curba de răcire a topiturii obținute.

## 16.2. Studiul prin DTA a unui amestec binar de saruri

Se va analiza comportarea termică a sistemului ( $K_2SO_4 + NaCl$ ) prin metoda termică diferențială, utilizând o aparatură care permite înregistrarea curbei DTA (sau DSC). Curba înregistrată va evidenția efectul de scădere a temperaturii de topire a amestecului, în comparație cu cea a componentului pur (efect «crioscopice»), domeniul de topire al amestecului fiind mai larg decât al unui component pur.

## 16.3. Analiza termică a compuşilor hidratați

Scopul lucrării este de a studia comportarea termică a unui cristalohidrat ( $CaSO_4 \cdot 5H_2O$ ) și a unui zeolit natural, și de a obține informații privind reținerea moleculelor de apă în structura compu-



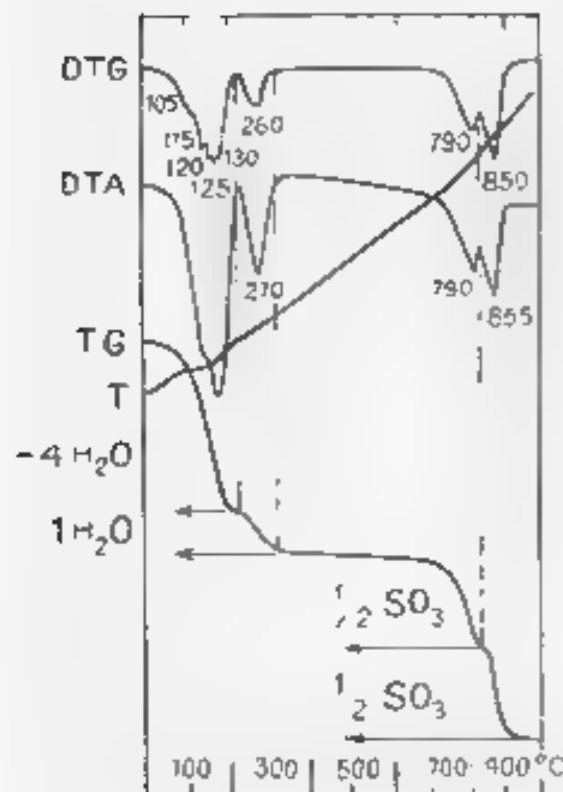


Fig. 1.33. Curbele termice ale  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

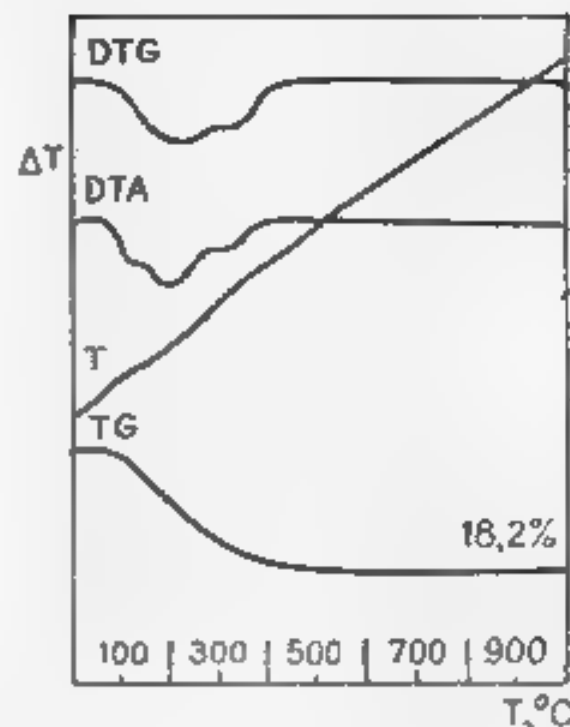


Fig. 1.34. Curbele termice ale unui zeolit natural

natural pe domeniul de temperatură de 25–1000 C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min. În această grupă de minerale — numită zeoliți — apa nu ocupă o poziție bine definită în rețeaua cristalină, ci se așază numai în spațiile libere. Prin încălzire, această apă se elimină în mod continuu (între 80 și 400°C), dând un pic foarte larg (DTA și DTG), corespunzător unei scăderi de masă ce corespunde conținutului total de apă pe care îl are compusul. Forma curbelor este cea redată în figura 1.34. Substanțele minerale care conțin apă zeolitică, printr-o deshidratare atentă, adică printr-o încălzire înceată și fără o continuare a încălzirii peste temperatura de deshidratare, își pot restabili proprietățile fizice, inclusiv capacitatea de a absorbi apa. Supuse din nou analizei, după o prealabilă rehidratare, dau curbe termice analoage precedentelor. Această proprietate este foarte utilă la identificarea compuşilor care generează aceste procese.

#### 16.4 Determinarea efectului termic al unei reacții în fază solidă

Analiza termică diferențială (DTA) sau calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (DSC) pot fi folosite pentru studiul unei reacții în fază solidă, permițând relevarea limitelor de temperatură între care are loc reacția, precum și calcularea efectului termic corespunzător, din suprafața picului înregistrat. Reacțiile între solide au loc la aceea temperatură la care, cel puțin, un reac-

taul poate să difuzeze prin faza solidă care separă substanțele inițiale între ele. La temperatura dată, caracteristica fiecărui compus, atomi sau grupările de atomi capătă o frecvență de vibrație suficientă pentru a se deplasa din pozițiile lor de echilibru și a participa la un proces chimic.

Deci prin încălzirea reactanților solizi la atingerea unei anumite temperaturi are loc procesul chimic, acesta fiind însoțit de un efect termic. Se va studia experimental reacția de formare a ortosilicatului de magneziu



care are loc la temperatura de 1200°C

Din curba DTA (sau DSC) înregistrată se vor citi limitele de temperatură între care are loc reacția și, determinând suprafața picului corespunzător, se va calcula valoarea efectului termic al reacției, după o etalonare prealabilă cu o substanță etalon pentru care se cunoaște efectul termic (vezi tabelul I 6)

### ***Sugestii pentru alte lucrări***

Se pot analiza prin tehnicile DTA și DSC fenomenul de polimorfism, fenomenul de sublimare, reacțiile de reducere, reacțiile de oxidare, reacțiile de sulfonare sau clorurare a metalelor etc

### **16.5. Aplicarea tehnicilor DTA și DSC la studiul polimerilor**

Prin DTA și DSC pot fi detectate orice fenomene fizice și chimice care sunt însoțite de o variație a capacității calorice sau a conținutului caloric al sistemului, la încălzirea sau răcirea sa programată. Astfel pot fi analizate fenomenele de topire, cristalizare, vaporizare, sublimare, desorbție, tranziție vitroasă, chemosorbție, descompunere, reacție în fază solidă, reacțiile de polimerizare etc

Pentru a obține rezultate sigure și reproductibile, probele de polimer trebuie să aibă un pretratament termic adecvat care ar fi încălzirea probei la temperaturi suficient de mari și răcirea lor lentă cu o viteză controlată. Tratarea termică a probelor de polimer determină morfologia substanței macromoleculare, care influențează aspectul curbelor termice.

#### **16.5.1. Topirea și cristalizarea unui polimer**

Determinarea entalpiei de topire,

a entropiei de topire și a gradului de cristalinitate al unui polimer

Fenomenul de topire este pus în evidență în curba DTA (sau DSC) printr-un pic endoterm, iar cristalizarea apare ca un vârf exoterm. Cee două picuri, în cazul polimerilor, nu se găsesc, în general, în același domeniu de temperatură, comportarea la încălzire a polimerilor fiind determinată de factori operaționali (masa

proe (viteza de încălzire, tratamentul termic și mecanic) și de factori legați de structura internă și morfologia probei (masa molară, prezența diverselor aditivi, structura chimică, cristalinitatea etc.). Cu toate acestea, dacă  $\Delta H_{top}$  și  $\Delta S_{top}$  ale topirei  $\Delta S_{top}$  ale unui polimer vor fi determinate în funcție de cristalinitate  $\alpha$  al polimerului, atunci căldura de topire a componentelor cristaline prezente în probă se poate calcula cunoscând entalpia de topire  $\Delta H_{top}$  corespunzătoare gradului de cristalinitate  $\alpha = 1$  (adică unui polimer cu cristalinitate 100%), se poate calcula cu ecuația:

$$\Delta H_{top} = \alpha \Delta H_{top}^{cr} + (1 - \alpha) \Delta H_{top}^{am} \quad (1.125)$$

unde  $\Delta H_{top}^{am}$  este căldura din aria probei DTA (sau DSC),  $\Delta H_{top}^{cr}$  corespunde topirii materialului amorf iar  $\alpha$  este determinat printr-o metodă adecvată (fraze X sau măsurători de densitate). Ecuația (1.125) poate fi utilizată, pe de altă parte, pentru determinarea gradului de cristalinitate  $\alpha$  al polimerului din măsurătorile DTA (sau DSC) dacă se cunosc căldura de topire  $\Delta H_{top}$  corespunzătoare polimerului total cristalin și căldura de topire a materialului amorf corespunzător.

**1. Determinarea entalpiei de topire și a entropiei de topire pentru nylon 6,6.** Se cântărește cea 20 mg de polimer și se supune unei analize DTA (sau DSC), utilizând o viteză de încălzire de 20 °C/min, cu domeniul de temperatură 25 °C – 300 °C. Din spectrul termic, se poate să citește valoarea temperaturii de topire, considerată a fi cea corespunzătoare vârfului picului înregistrat. Se determină suprafața picului care corespunde topirii (notată cu  $A$ ), delimitând și pe lărg corespunzătoare de la procesul descris în paragraful 1. Căldura de topire se calculează cu ecuația (1.124) scrisă sub forma

$$m \Delta H_{top} = k A,$$

unde  $m$  – masa probei,  $\Delta H_{top}$  – căldura latentă de topire corespunzătoare materialului amorf polimeric,  $k$  – constanta de calibrare  $\Delta H_{top}$  care se obține printr-o serie de experimente de calibrare prealabilă, cu utilizarea unei substanțe a cărei căldura de topire este cunoscută.

Entropia de topire se poate calcula conform relației sale de legătură cu entalpia de topire, adică

$$\Delta S_{top} = \Delta H_{top} / T_{op} \quad (1.126)$$

Se compară valorile obținute pentru acest polimer cu cele din literatură, redată în tabelul 17.

**2. Dependența temperaturii de topire și a căldurii de topire a polimerului de presiunea de cristalizare.** Experimental se procedează la înregistrarea curbei DTA (sau DSC) pentru polietilena (PE) cristalizată la diverse presiuni. Astfel, se vor utiliza probe de PE cristalizată sub presiunile de 1 kg/cm<sup>2</sup>, 1000 kg/cm<sup>2</sup> și 2000 kg/cm<sup>2</sup>, care se vor supune unei încălziri programate, cu viteză de 10 °C/min, cantitatea de probă utilizată fiind de cea 20 mg. Se folosește



**Tabloul 17** Temperaturile de topire enalte de topire și entalpie de topire ale câtorva polimeri obținute din date DTA (sau DSC)

Polimerul	$T_{top}$ , °C	$\Delta H_{m, top}$ J/m <sup>3</sup>	$\Delta S_{m, top}$ J/m <sup>3</sup>
Polietilenă	137	8064	9,66
Poliacetilena	177	7410	4,2
Poliacetilena	177	10020	12,8
Poliacetilena	177	8000	8,4

\* $\Delta S_{top}$  este exprimat în J/degătură

me se va face pe domeniul de temperatura de 25 -300 C. Din curbele deținute se citesc temperaturile de topire corespunzătoare celor trei probe și se determină ariele picurilor de topire în cele trei cazuri.

Rezultatele obținute se interpretează, în corelație cu condițiile de cristalizare a probelor.

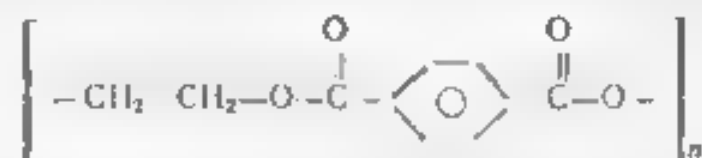
## 16.5.2 Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) $T_g$ a unui polimer

Dimensiunea mare a catenelor macromoleculare le conferă acestora o flexibilitate deosebită, care are ca primă consecință apariția unei stări specifice polimerilor — starea viscoelastică. Trecerea la starea viscoelastică a polimerului se face la o temperatură caracteristică fiecărui polimer — temperatura de tranziție vitroasă  $T_g$ . Cunoașterea valorii  $T_g$  este de o mare importanță practică, această temperatură fiind cea de utilizare a unui polimer de supra valoarea materialul este viscoelastic, iar sub  $T_g$  este sub forma unei sticle. Temperatura de tranziție vitroasă reprezintă o caracteristică foarte importantă a polimerilor (deosebită de cea a celor amorfi), stădui fenomenului de tranziție vitroasă oferind un mijloc original de caracterizare a structurii moleculare a polimerilor. Valoarea sa depinde de structura chimică a unității monomere, de masa moleculară și de structura și dimensiunile moleculare a polimerilor, de gradul de cristinitate, de prezența unor compuși cu masa moleculară mică și altele asemenea. Valoarea  $T_g$  este puternic influențată de condițiile de cristalizare a probelor și de condițiile de tratare termică a materialului polimer.

**1) Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă a polietilenei (ca exemplu).** PET. Utilizând un aparat care permite înregistrarea temperaturii (cu ajutorul DSC) se vor determina temperaturile de tranziție vitroasă  $T_g$  a unei probe de PET răcită brusc din topitura și a unei probe PET, obținută prin precipitare cu acetona din soluție fenolică și se vor compara rezultatele.

Se va lucra cu viteza de încălzire de 20 C/min și cu o cantitate de ca. 20 mg de proba. Prin răcirea bruscă a unei topituri de PET se obține o probă amorfă, iar prin precipitare din soluție fenolică se obține o probă cristalină.

lichide și obținerea unui polimer, practic, amorf. Acesta se va caracteriza printr-o temperatură de tranziție bine definită și conturată pe curba DTA ca o denivelare în sens endoterm. Structura regulată a moleculei PET:



permite formarea cu ușurință a unei structuri supramoleculare complexe și deci cristalizarea polimerului. Astfel, dacă se dizolvă PET în fenol și apoi se precipită cu acelona, polimerul obținut în aceste condiții se caracterizează printr-un grad de cristalinitate mare, ceea ce face ca denivelarea caracteristică valorii  $T_g$  să fie mult mai slabă și deplasată spre valori mai mari ale temperaturii.

În figura 135 se prezintă diagrama DSC a unei probe PET industrial-888 obținute prin răcire bruscă din topitură, cu un aparat DSC Du Pont (celula DSC fiind montată pe termopilezatorul 990 Du Pont). Viteza de încălzire a fost de 20°C/min, atmosferă naturală, sensibilitatea de 0,1°C/incl. Aparatul a fost calibrat cu o serie de metale: indiu, zinc și stibiu.

În figura 136 se prezintă diagrama DSC a aceleiași probe PET care a fost dizolvată în fenol (la 80°C) și apoi precipitată cu acetonă.

De remarcă că în spectrul termic al polimerului răcit brusc din topitură (amorf) se evidențiază clar tranziția vitroasă la  $T_g = 70^\circ\text{C}$ , după care apare (la cca 137°C) un pic exoterm care corespunde «cristalizării la rece» a PET-ului. La 260°C apare fenomenul de topire caracterizat prin picul endoterm. În schimb PET-ul precipitat din soluție a devenit cristalin, încălzirea sa punând în evidență în spectrul DSC o tranziție vitroasă mai slab conturată și deplasată la 99°C, urmată doar de topirea polimerului la 260°C. Din suprafețele picurilor se pot calcula caldurile latente corespunzătoare.

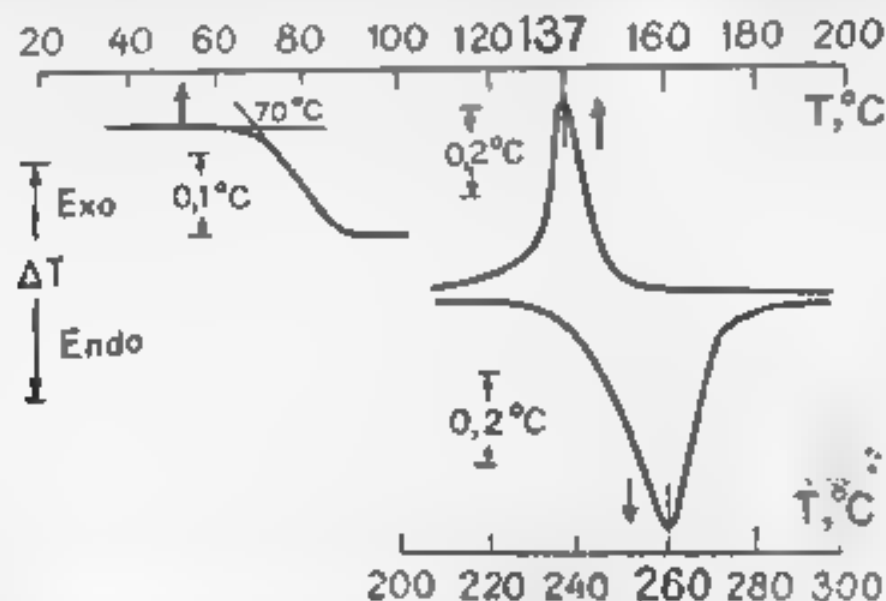


Fig. 135 Diagrama DSC a PET-ului obținut prin răcirea bruscă a topiturii

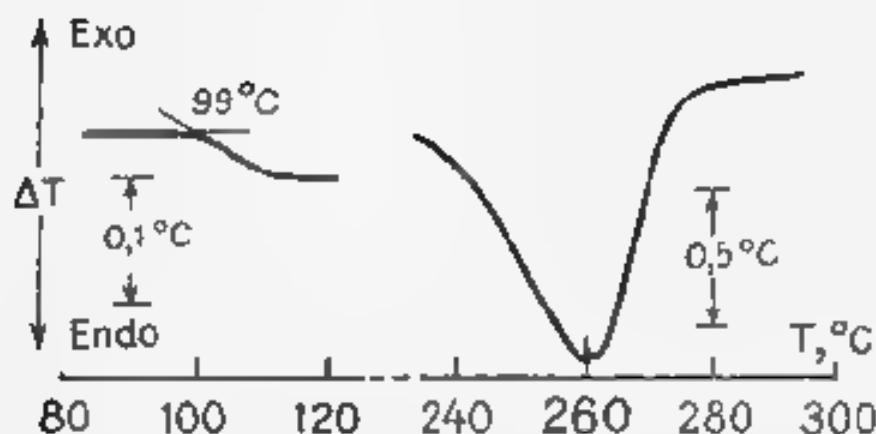


Fig. 136 Diagrama DSC a PET-ului obținut prin precipitare din soluție

2. **Dependența temperaturii de tranziție vitroasă de masa moleculară a polimerului.** Se va studia, prin utilizarea metodei DTA (sau DSC), influența valorii masei moleculare asupra valorii  $T_g$ , pe probe de poli(carbonat de bisfenol A) (PC) și poli(clorură de vinil) (PCV).

Determinările experimentale se vor face cu un termoanalizor care permite înregistrarea spectrului termic DTA (sau DSC), utilizând probe de PC și PCV de cca 20 mg, cu diverse mase molare, viteza de încălzire fiind de 20°C/min. Se vor citi temperaturile de tranziție vitroasă  $T_g$  pentru fiecare probă și se vor reprezenta grafic valorile  $T_g$  în funcție de inversul masei molare. În figura 137, sunt prezentate rezultatele măsurătorii pentru probe de PC în domeniul de mase molare de 30 000–120 000 g/mol și pentru probe de PCV cu mase molare în domeniul 49 000–152 000 g/mol. Admitând că dependența valorii  $T_g$  de masa moleculară medie gravimetrică  $M_w$  este de forma:

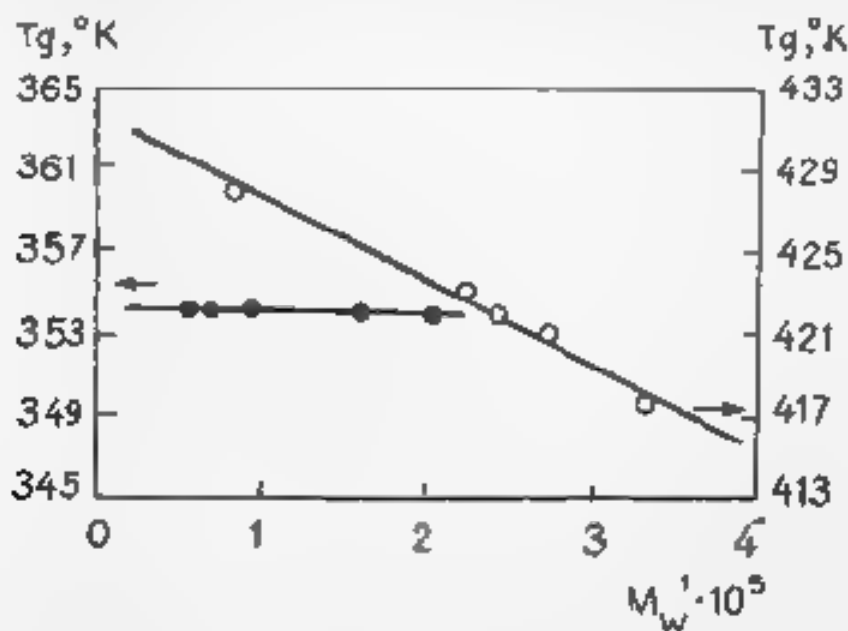


Fig. 137 Varia, a valorii  $T_g$  cu masa molară pentru PC (○) și PCV (●)

$$T_g(K) = a - b/\bar{M}_w \quad (I.127)$$

din ordonata și panta dreptei obținute rezultă valorile constante-  
lor  $a$  și  $b$ , specifice sistemului dat. Astfel pentru PC, pe domeniul  
de mase studiat, din figura 1.37 rezultă:

$$a = 432 \text{ K și } b = 4,05 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

ceea ce permite rescrierea ecuației (I.127) pentru acest polimer:

$$T_g(K) = 432 - 4,05 \cdot 10^5 / \bar{M}_w \quad (I.128)$$

Relația (I.128) poate fi utilizată pentru determinarea masei mo-  
lare  $\bar{M}_w$ , din măsurători ale temperaturii de tranziție vitroasă  $T_g$ ,  
măsurători care sunt mult mai rapide și comode decât determina-  
rile în soluție (vezi capitolul III).

Scăderea valorii  $T_g$  la mase molare mici se poate explica prin  
creșterea volumului liber (sponan) în șărja segmentelor catenei  
macromoleculare, datorită creșterii concentrației segmentelor de ca-  
tenă. Se vor compara rezultatele obținute pentru cei doi polimeri,  
în legătura cu flexibilitatea catenelor macromoleculare ale celor  
două tipuri de macromolecula e, menționandu-se informațiile structu-  
rale care decurg din acest studiu.

Valoarea structurii celor doi polimeri sunt următoarele:



**3. Determinarea căldurilor de reacție** Utilizând tehnicile DTA și  
DSC, se pot determina valorile căldurilor de polimerizare, de poli-  
condensare, de reticulare etc. Metodele termice dinamice se pretea-  
za datorită asemănării studiului realizat în care monomerii sunt în  
stare de solid cristalin. Căldurile de reacție se obțin din suprafețele  
picurilor înregistrate, după o prealabilă etalonare. Din dependența  
unor caracteristici ale picurilor de temperatura de polimerizare sau  
valcarea ariei picului, se pot trage concluzii asupra caracterii ma-  
sistemului, utilizat la polimerizare. Astfel, o valoare mai scăzută  
a temperaturii de polimerizare și o arie mai mare a picului exoterm  
sugerează o eficiență mai mare a unui catalizator dat, în raport  
cu altul.

Metodele DTA și DSC pot fi utilizate și pentru studiul reacțiilor  
de degradare termică și oxidativă a polimerilor.

#### **D Metode necalorimetrice de determinare a efectelor termice**

Pentru determinarea efectelor termice se utilizează metodele ca-  
lorimetrice obișnuite sau metodele termice-dinamice (DTA, DSC, CD),

dar se pot utiliza de asemenea, și metode necalorimetrice, cum ar fi măsurători de presiuni de vapori, măsurători de solubilitate sau măsurători ale constantei de echilibru la mai multe temperaturi.

1. **Determinarea entalpiei de vaporizare a unui lichid din măsurători de presiuni de vapori.** Această metodă are la bază măsurarea presiunii de vapor, a unui lichid la mai multe temperaturi, când se poate calcula valoarea căldurii medii de vaporizare a lichidului dat, pe domeniul dat de temperatură. Ecuația de calcul și metoda experimentală vor fi expuse în cadrul capitolului privind echilibrele de fază.

2. **Determinarea căldurii de reacție din valori ale constantelor de echilibru la mai multe temperaturi.** Dacă se determină valorile constantei de echilibru ale unei reacții date la mai multe temperaturi, atunci se poate calcula efectul termic mediu al reacției, date pe domeniul dat de temperatură. Această metodă va fi discutată în capitolul «Echilibrul chimic».

3. **Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate.** Din măsurători ale solubilității unei substanțe la diverse temperaturi se poate obține valoarea căldurii de dizolvare a substanței studiate în solventul dat. Teoria și metoda experimentală se vor discuta la echilibrul soluție concentrată—solvit solid în cadrul capitolului «Echilibre de faze».

## Capitolul 1.2

### ECHILIBRE ÎNTRE FAZE

#### 1.2.1. Considerații teoretice

Din punctul de vedere a compoziției se pot deosebi sisteme omogene, adică sisteme în care proprietățile sunt aceleași în orice punct al sistemului, și sisteme eterogene, în care se pot distinge două sau mai multe domenii omogene (denumite și faze). O fază poate fi alcătuită din una sau mai multe specii de molecule, adică poate fi constituită dintr-un component pur (de exemplu,  $H_2O, l$ ) sau dintr-o soluție (de exemplu soluție apoasă de  $NaCl$ ). După numărul de faze un sistem eterogen poate fi bifazic, trifazic etc.

Din punct de vedere termodinamic un sistem eterogen se consideră în echilibru atunci când potențialul chimic al unui component  $i$ , notat cu  $\mu_i$ , are aceeași valoare în toate fazele sistemului. Dacă  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  sunt fazele sistemului, iar  $i$  un component dat al sistemului, atunci pentru starea de echilibru se poate scrie condiția generală de echilibru între fazele unui sistem eterogen sub forma

$$\mu_1^* = \mu_1' = \dots = \mu_1^* \quad (I.129)$$

Informații asupra numărului maxim de faze  $\Phi$  care coexistă în echilibru, în anumite condiții de presiune și temperatură, se pot obține prin aplicarea legii fazelor a lui Gibbs:

$$G_L = C - \Phi + 2 \quad (I.130)$$

unde  $C$  — numărul de componente,  $G_L$  — numărul gradelor de libertate ale sistemului (adică numărul parametrilor care pot lua valori arbitrare între anumite limite fără ca numărul fazelor sistemului să se modifice), cifra 2 se referă la  $P$  și  $T$ .

Posibilitatea transformării unei faze în alta se obține pe baza principiului «constrangerii minime», sau a echilibrului mobil, enunțat de către Le Chatelier și Braun. Conform acestui principiu, creșterea presiunii determină transformarea fazelor cu volum mare în faze cu volum mic, iar mărirea temperaturii favorizează apariția fazelor care rezultă în urma unui proces endoterm. Astfel, topirea gheții (care are un volum specific mai mare decât apa lichidă, respectiv o densitate mai mică) este favorizată de creșterea presiunii. În ceea ce privește influența temperaturii, deoarece topirea este un proces endoterm, creșterea temperaturii va favoriza topirea gheții. La cercetarea echilibrelor eterogene se aplică simultan legea fazelor și principiul lui Le Chatelier-Braun.

În cazul unui sistem monocomponent prezent în două faze, condiția generală de echilibru între faze (ecuația (I.129)) devine

$$\mu^* = \mu' \quad (I.131)$$

Din ecuația (I.131) se deduce o relație diferențială (ecuația Clapeyron), care descrie trecerea unei substanțe pure dintr-o fază în alta (de exemplu topirea, vaporizarea, sublimarea, trecerea de la o formă alotropică la alta):

$$dP \cdot dT = \Delta H / T \cdot \Delta V \quad (I.132)$$

unde  $dP/dT$  — variația presiunii în funcție de temperatura,  $\Delta H$  și  $\Delta V$  — variația entalpiei, respectiv a volumului, în transformarea de fază considerată și se referă la aceeași cantitate de substanță.

Pentru echilibrul lichid-vapor ecuația (I.132), specifică unui sistem monocomponent, devine:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V_{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{T \cdot \Delta V_{m, \text{vap}}} \quad (I.133)$$

$\Delta V_{m, \text{vap}}$  și  $\Delta H_{m, \text{vap}}$  referindu-se la variația volumului molar la vaporizarea lichidului, respectiv la entalpia molară de vaporizare a lichidului, etc. Marimea  $dP/dT$  exprimă variația presiunii de vapor a unui lichid pur cu temperatura. Deoarece  $\Delta H_{\text{vap}} > 0$  și  $\Delta V_{\text{vap}} > 0$ , rezulta că presiunea de vapor a unui lichid pur crește o dată cu mărirea temperaturii.

Pentru cazul în care faza lichidă conține mai mulți componenți,

presiunea fazei gazoase, în echilibru cu cea lichidă, depinde de natura componentilor soluției și de concentrația soluției. Presiunea totală de vapori a soluției  $P$  va fi suma presiunilor parțiale de vapori ale componentilor  $P_i$ , dacă faza de vapori se supune legilor pentru un amestec de gaze ideale. Pentru un amestec binar se scrie deci:

$$P = P_1 + P_2 \quad (I.134)$$

Dacă faza lichidă este o soluție cu comportare ideală, atunci se poate demonstra, plecând de la condiția generală de echilibru, că presiunea parțială de vapori a unui component  $i$  depinde linear de fracția molară a componentului dat în fază lichidă  $X_i$ , adică:

$$P_i = k_i \cdot X_i \text{ și } P_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (I.135)$$

valorile coeficienților  $k_1$  și  $k_2$  fiind dependente, practic, numai de temperatură. Pentru o soluție perfectă ecuația (I.135) se aplică pentru toți componentii, pe tot domeniul de concentrație (deci inclusiv pentru  $X_i = 1$ , ceea ce corespunde componentului pur), astfel încât se obține semnificația coeficientului  $k_i$  și anume presiunea de vapori a componentului  $i$  în stare pură  $P_i^0$ , adică  $k_i = P_i^0$ . Ca urmare pentru soluții binare perfecte rezultă:

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i \text{ și } P_2 = P_2^0 \cdot X_2 \quad (I.136)$$

Pentru soluții cu comportare neideală, pornind de la ecuația potențialului chimic care conține, în loc de fracția molară  $X_i$ , activitatea componentului  $i$ , notată cu  $a_i$  și exprimată prin ecuația:

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (I.137)$$

se obține în acest caz

$$P_i = k_i \cdot a_i = k_i \cdot \gamma_i \cdot X_i \quad (I.138)$$

unde  $\gamma$  este coeficientul de activitate care reflectă abaterea soluției de la idealitate. Valorile numerice ale mărimilor  $k_i$  și  $\gamma_i$  depind de configurația sistemului de referință (de exemplu soluția de diluție infinită sau componentii puri corespunzători). O metodă de determinare a coeficienților de activitate este cea bazată pe măsurător de presiuni de vapori și va fi expusă într-o lucrare de laborator (lucrarea 2, cap. I.2).

Presiunea de vapori  $P$  deasupra unui amestec de două lichide nemiscibile se poate scrie sub forma

$$P = P_1^0 + P_2^0 \quad (I.139)$$

deoarece presiunile de vapori ale celor două componente sunt, practic, egale cu presiunile lor de vapori din stare pură.

În cazul în care unul dintre componentii soluției (de exemplu componentul 1) este în exces mare față de celălalt, adică soluția este foarte diluată ( $X_2 \rightarrow 0$  și  $X_1 \rightarrow 1$ ), legea soluțiilor perfecte (le-

gea Raoult) se aplică doar la acest component (solventul), adică:

$$P_1^0 = P_1 \cdot X_1 \quad (1.140)$$

Pentru componentul 2 se aplică legea lui Henry:

$$P_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (1.141)$$

unde  $k_2$  este denumită constanta Henry

Dacă soluția diluată conține o substanță dizolvată nevolatilă ( $P_2 \approx 0$ ), rezultă că presiunea de vaporii a unei asemenea soluții  $P$  este mai mică decât cea a solventului pur corespunzător, adică:

$$P \approx P_1 = P_1^0 \cdot X_1 \quad (1.142)$$

fenomenul fiind cunoscut sub denumirea de tonometrie. O consecință a scăderii presiunii de vaporii a soluției față de solventul pur este creșterea temperaturii sale de fierbere față de solventul dat (fenomen cunoscut sub denumirea de ebullioscopie). Temperatura de solidificare a acestei soluții va fi mai mică decât a solventului pur corespunzător — fenomenul de crioscopie. Mărimea acestor denivelări, și anume a presiunii de vaporii, a temperaturii de fierbere și a temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur, depind de concentrația soluției, și nu de natura substanței dizolvate. Aceste proprietăți care depind de numărul particulelor solvite se numesc proprietăți coligative ale soluțiilor. O altă proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotică, toate cele patru proprietăți având deosebite implicații în practica chimică.

Deși în afara de echilibrul lichid-vapori în care amba componente sunt volatili, se întâlnește o gamă largă de echilibrare de fază, și anume echilibrul soluție lichidă-solvent lichid (presiunea osmotică), echilibrul soluție lichidă-soluție lichidă (distribuția Nernst), echilibrul soluție-vapori de solvent (ebullioscopie), echilibrul soluție-solvent solid (crioscopie) și echilibrul solid-topitura cu multiplele sale variante. În cele ce urmează vom prezenta metode practice de studiu al celor mai semnificative tipuri de echilibre de fază, cu aplicabilitatea practică deosebită.



## 1.2.2. Lucrări de laborator

### A. Sisteme monocomponente

#### A1. ECHILIBRUL LICHID - VAPORI ȘI SOLID - VAPORI. DIAGrame DE FAZĂ

##### *Lucrarea 1*

Dependența presiunii de vapor  
a unui lichid pur de temperatură.

Calculul căldurii latente molare de vaporizare

##### *Aspecte teoretice*

Presiunea de vapor a unui lichid pur este definită ca presiunea vaporilor care se găsesc în echilibru termodinamic cu faza lichidă corespunzătoare. Conform legii fazelor, definită de ecuația (I.130), pentru un sistem cu un singur component ( $C=1$ ) distribuit în două faze ( $\Phi=2$ ) numărul gradelor de libertate  $G_L$  este egal cu 1, astfel încât, dacă se alege temperatura ca variabilă independentă, presiunea de vapor a unui lichid dat va depinde de temperatură. Ecuația de dependență a unui lichid pur de temperatură este exprimată prin relația Clapeyron (ec. I.133), în care variația volumului molar la vaporizare  $\Delta V_{m,vap}$  poate fi scrisă în funcție de volumele molare ale substanței date în cele două faze (gaz și lichid) adică:

$$\Delta V_{m,vap} = V_{m,g} - V_{m,l} \quad (I.143)$$

Dar volumul fazei lichide poate fi neglijat în comparație cu cel al gazului, iar la presiuni relativ mici ale vaporilor, se poate aplica legea gazelor ideale, astfel încât se poate scrie că:

$$\Delta V_{m,vap} = V_{m,g} = RT/P \quad (I.144)$$

Ca urmare ecuația (I.133) se poate rescrie sub forma simplă

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{T(RT/P)} \text{ sau } \frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H_{m,vap}}{RT^2} \quad (I.145)$$

Ecuația (I.145) se poate reformula astfel:

$$(d \ln P/dT) = \Delta H_{m,vap}/RT^2 \quad (I.146)$$

Formele (I.145) și (I.146) sunt cunoscute sub denumirea de ecuațiile Clausius-Clapeyron, specifice echilibrului lichid-vapor, în cazul unui sistem monocomponent.

Integrarea ecuației (I.146) se poate face simplu, dacă se admite ca valoarea căldurii molare latente de vaporizare  $\Delta H_{m,vap}$  nu depinde de temperatură. Această afirmație este valabilă pe un domeniu îngust de temperatură, la temperaturi apropiate de temperatura punctului triplu. În acest caz se obține

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + C \text{ sau } \log P = -\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{2,303R} \left( \frac{1}{T} \right) + C' \quad (1.147)$$

unde:  $C$  și  $C'$  — constante de integrare;  $\Delta H_{m, \text{vap}}$  — căldura molară latentă de vaporizare ca medie pe domeniul dat de temperatură. Ecuațiile (1.147) se pot scrie și sub forma:

$$\ln P = -A \left( \frac{1}{T} \right) + C \text{ sau } \log P = -A' \left( \frac{1}{T} \right) + C' \quad (1.148)$$

unde

$$A = \Delta H_{m, \text{vap}} / R \text{ sau } A' = \Delta H_{m, \text{vap}} / 2,303 R \quad (1.149)$$

Dacă integrarea ecuației (1.146) se face între două limite de temperatură  $T_1$  și  $T_2$ , carora le corespund presiunile de vapor  $P_1$  și  $P_2$ , în ipoteza că  $\Delta H_{m, \text{vap}} = \text{const}$  pe domeniul dat de temperatură, se obține:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (1.150)$$

ceea ce permite calculul căldurii molare medii de vaporizare din presiunile de vapor ale lichidului dat la două temperaturi.

Dar, pentru un domeniu mai larg de temperaturi valoarea  $\Delta H_{m, \text{vap}}$  nu este riguros constantă, ci variază cu temperatura, astfel încât dependența  $\ln P = f(T)$  nu mai este liniară. Dacă se admite că variația cu temperatura este de forma simplă  $\Delta H_{m, \text{vap}} = a + b \cdot T$ , atunci integrarea ecuației (1.146) conduce la o relație de forma

$$\ln P = -(A/T) + B \cdot \log T + C \quad (1.151)$$

unde  $A$ ,  $B$  și  $C$  sunt constante specifice lichidului dat.

Deci, dacă măsurarea presiun. de vapor a unui lichid se face pe un interval nu prea mare de temperatură, la valori ale temperaturii nu prea îndepărtate de punctul triplu, atunci se obține o dependență liniară a valorii  $\ln P$  în funcție de  $1/T$ , redată de ecuațiile (1.147), respectiv (1.148), și formată grafic în figura 1.38.

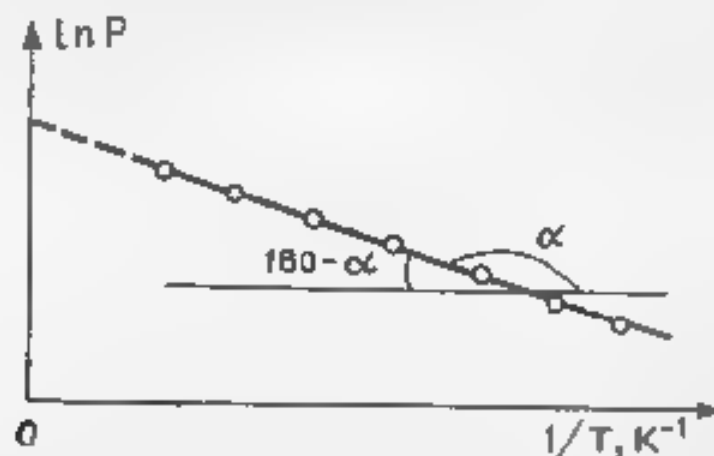


Fig. 1.38. Dependența presiunii de vapor de temperatura pentru intervale restrânse de temperatură.

Determinând grafic panta acestei drepte, se poate obține valoarea caldurii molare latente de vaporizare  $\Delta H_{m,vap}$ :

panta dreptei  $= \lg \alpha = \lg (180 - \alpha) = \frac{\Delta H_{m,vap}}{R} = A$   
ș. deci:

$$\Delta H_{m,vap} = R \lg (180 - \alpha) = A \quad (I.152)$$

Ecuațiile (I.147) și (I.148) se pot scrie, prin trecerea de la logaritm la număr, sub forma:

$$P = C_0 \cdot e^{-\Delta H_{m,vap}/RT} = C_0 \cdot e^{-A/T} \quad (I.153)$$

unde  $C_0 = \exp(C)$  și exprimă faptul că presiunea de vapori a unui lichid pur crește exponențial o dată cu creșterea temperaturii.

Dacă se cunoaște valoarea coeficientului  $A$  din ecuația (I.148), se poate calcula și valoarea constantei  $C$ , utilizând o pereche de valori în  $P = f(T)$ . Valorile  $A$  și  $C$  sunt specifice unui lichid dat, pe un domeniu dat de temperatură. Cunoșcând valorile  $A$  și  $C$ , se poate calcula presiunea de vapori a lichidului dat la orice temperatură din domeniul dat.

Ecuația de tipul  $\ln P = -(A/T) + C$  cu valorile cunoscute pentru coeficienții  $A$  și  $C$  poate fi utilizată pentru calculul temperaturii la care presiunea de vapori a lichidului dat are o anumită valoare. Temperatura la care presiunea de vapori a lichidului egalează presiunea exterioară  $P_{ext}$  este totuși temperatura de fierbere a lichidului  $T_b$ . Dacă  $P_{ext} = 1$  atm, atunci temperatura corespunzătoare este denumită temperatura normală de fierbere  $T_n$ . La presiuni mai mici decât 1 atm, lichidul fierbe la temperaturi mai mici decât  $T_n$ , în timp ce la presiuni mai mari decât 1 atm fierbe la temperaturi mai mari decât  $T_n$ . Valorile temperaturilor de fierbere ale lichidelor la diverse presiuni sunt necesare pentru calcule privind distilarea a vid, fierberea sub presiune etc.

### Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea exactă a temperaturii de vapori care corespunde la diferite temperaturi, se pot folosi două metode: metoda statică și metoda punctului de fierbere și metoda statică. Metoda dinamică are la bază determinarea temperaturii de fierbere a substanței la diferite presiuni, realizate practic prin variația cotelor la instalare, în timp ce metoda statică are la bază măsurarea nemădită a presiunii la o temperatură dată.

1. Metoda dinamică. Metoda punctului de fierbere (metoda dinamică) folosește o instalație prezentată schematic în fig. 1.9 și constă dintr-un balon de distilare 1 cu două gaturi, într-unul din gaturi (de obicei se termometru 2, iar în cel de al doilea un refrigerent ascendent). Un tub de cauciuc special de vid face legătura cu un vas tampon 3, care este prevăzut cu o ramificație pentru legătura cu pompa de vid și de asemenea, cu un robinet 6 care face legătura

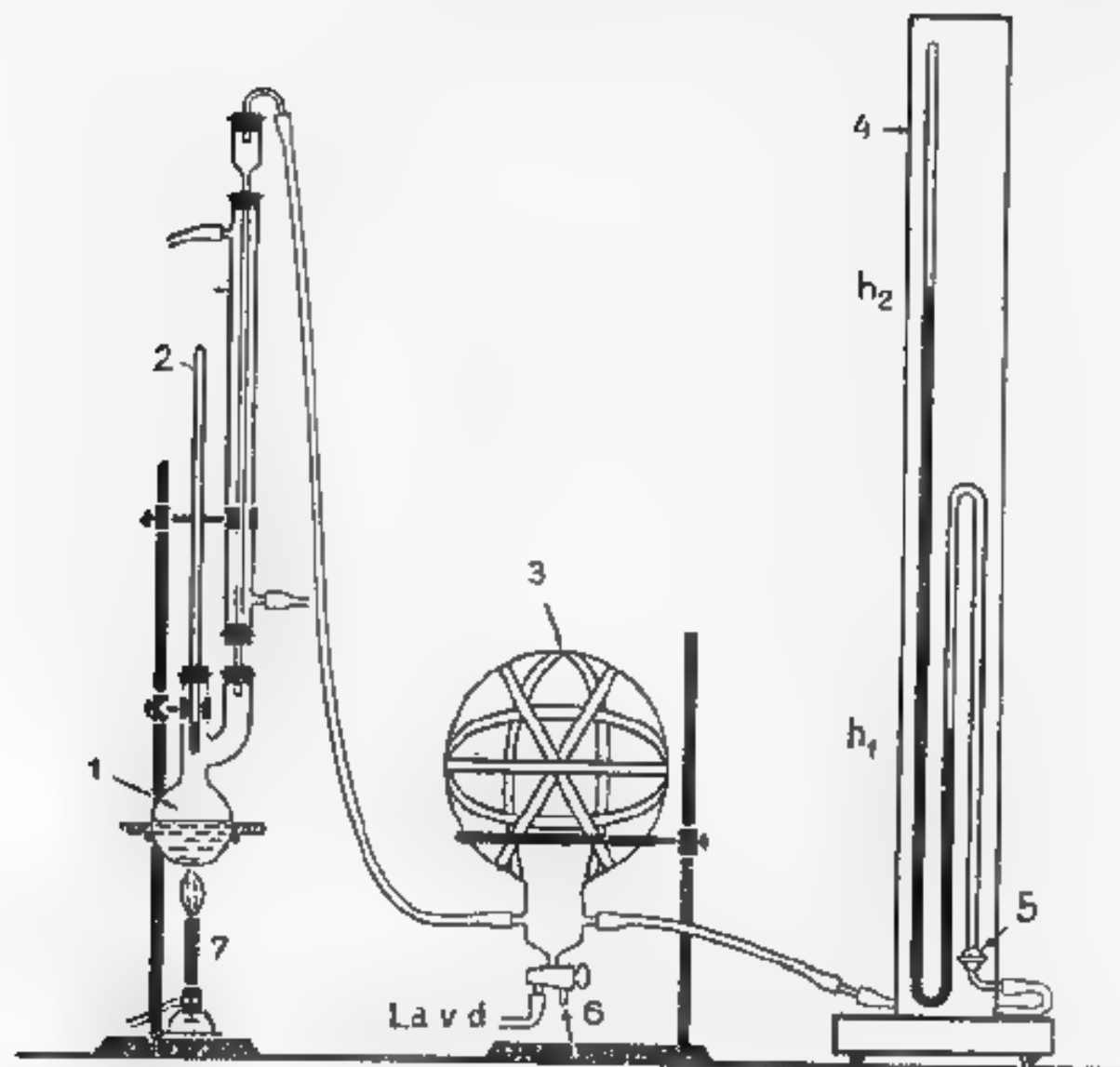


Fig. 1.39 Aparat pentru punct de fierbere

cu exteriorul. Vasul tampon este cuplat cu un manometru cu mercur cu tub închis 4 pentru măsurarea presiunii din instalație, legătura cu instalația realizându-se doar în momentul măsurării, prin robinetul 5. Încălzirea recipientului se face cu un bec de gaz 7 sau cu o manta electrică de încălzire.

În vasul 1 se introduce lichidul de studiat (apă, benzen etc.) până la cca 1/2 din volumul său. Se verifică etanșeitatea instalației și apoi se videază instalația cu ajutorul unei pompe de vid, legătura cu exteriorul fiind oprită. În acest moment nivelul mercurului din ramura închisă se adie, diferența  $h_2 - h_1$  fiind egală cu  $P$ . De menționat că evacuarea instalației se poate face și vidând în prealabil vasul tampon. În acest caz vasul trebuie să fie astfel legat la instalație încât să poată fi mai întâi detașat, vidat la pompa de vid și, legat apoi la instalație, vidarea sistemului efectuându-se în momentul realizării legăturii cu acest vas vidat.

Se pornește circuitul apei de răcire și încălzirea, aducând lichidul

du la fierbere. Când temperatura s-a stabilizat, se deschide robinetul care face legătura cu manometrul și se citește denivelarea ( $h_2 - h_1$ ) (egală cu presiunea din instalație), în momentul în care această valoare se stabilizează, notând în același moment și valoarea temperaturii de la termometrul 2. Realizarea echilibrului lichid-vapor este indicată de menținerea constantă a valorilor temperaturii și presiunii. Se înregistrează și valoarea temperaturii mediului ambiant pentru a corecta valorile presiunii citite la manometrul cu mercur. De asemenea se impune etalonarea termometrului utilizat, cu ajutorul unui lichid de etalonare, pentru care se dau în tabele date certe privind dependența temperaturii sale de fierbere de presiunea exterioară.

Se repetă măsurătorile, realizând o nouă presiune în instalație (mai mare decât cea exterioară) prin deschiderea, pentru câteva secunde, a robinetului 6, care face legătura cu exteriorul în așa fel încât înălțimea coloanei de mercur să varieze cu cca 1 cm. Prin continuarea încălzirii, se restabilește echilibrul lichid-vapor, și când înălțimea coloanei de mercur și a temperaturii s-au stabilizat, se citesc cele două valori. Când robinetul 6 se deschide complet, în instalație se realizează presiunea exterioară, astfel încât ultima citire va corespunde temperaturii normale de fierbere a lichidului dat. Desigur că, dacă lichidul cercetat este apa, atunci această temperatură are valoarea de  $100^\circ\text{C}$ , în cazul când presiunea exterioară este de 760 torr.

### Interpretarea rezultatelor

Datele obținute se trec într-un tabel de forma următoare:

Nr. det.	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K} = (t, ^\circ\text{C} + 273, 5)$	$P, \text{mm Hg}$	$P, \text{torr}$	$\ln P$	$1/T$
2						

Notă. Dacă se folosește un manometru cu mercur cu ramură deschisă, atunci presiunea de vapor a lichidului se calculează cunoscând valoarea presiunii barometrice  $P_{\text{ext}}$ , adică:  $P = P_{\text{ext}} - (h_2 - h_1)$ .

Pe baza datelor experimentale obținute se trasează dependențele grafice  $P-T$  și  $\ln P - (1/T)$ . Din panta dreptei obținute în coordonate  $\ln P - (1/T)$ , se calculează valoarea căldurii latente molare de vaporizare pentru lichidul dat, aceasta fiind o valoare medie pentru domeniul dat de temperatură. Datele experimentale pot fi prelucrate statistic, după ecuațiile de regresie ale unei drepte de forma  $y = mx + n$ , unde  $y = \ln P$ ,  $x = 1/T$ ;  $m = -\Delta H_{m, \text{vap}}/R =$

$= A, n = C$  Valorile cele mai probabile ale parametrilor dreptei  $m$  și  $n$  se vor calcula cu ecuațiile:

$$m = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = A; \quad n = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = C \quad (1154)$$

unde  $N$  reprezintă numărul de determinări experimentale. Valoarea  $\Delta H_{m, \text{vap}} = -m \cdot R$ , obținută în acest fel, se compară cu cea determinată prin metoda grafică și cea din tabelele de date și se calculează eroarea în fiecare caz în parte. Cunoscând valorile coeficienților  $A$  și  $C$ , se rescrie ecuația de tip  $\ln P = -\{A/T\} + C$  pentru lichidul dat; cu această ecuație se poate calcula presiunea de vapori a lichidului dat la orice temperatură din domeniul studiat, în aceleași unități ca cele folosite la determinarea marimilor  $A$  și  $C$ .

**2 Metoda statică.** Această metodă presupune realizarea unei instalații în care lichidul de studiat este menținut succesiv la temperaturi selectate, măsurând presiunea pe care o exercită vaporii săi saturați la această temperatură. Schița unei asemenea instalații folosită pentru un lichid ușor volatil (de exemplu eter etilic) este prezentată în figura 140. Lichidul de cercetat se introduce într-un balon 1, imersat într-o baie de termostatare 2. Prin dopul balonului este introdus un termometru 3, iar comunicarea cu manometrul 8 se face printr-un tub prevăzut cu un robinet 4. Vasul tampon 7, legat la instalație, este prevăzut cu o ramificare 6 pentru legătura cu pompa de vid și cu o altă pentru legătura cu aerul 5.

Aerul din instalație se evacuează prin legarea sistemului la o pompă de vid, robinetul 6 fiind deschis, iar robinetele 4 și 5 închise. Apoi se închide robinetul 6 și se deschide robinetul 4, ceea ce

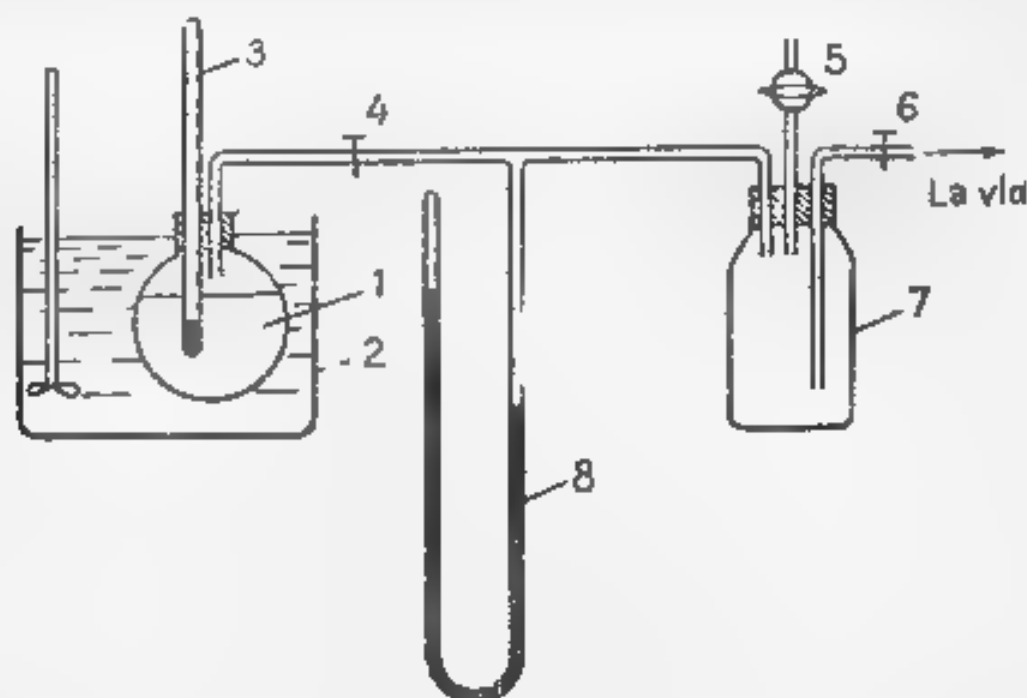


Fig. 140 Schița unei instalații pentru determinarea presiunii de vapori a unui lichid (metoda statică)

permite vaporilor de eter să pătrundă în sistem. Operația se repetă de mai multe ori. Vasul cu eter se plasează în baie în care se prepară un amestec racitor de gheață și apă, se lasă cca 30 min până la stabilizarea temperaturii și apoi se deschide robinetul 4 și, după atingerea echilibrului, se citește denivelarea la manometrul cu mercur. Determinările se repetă, după creșterea temperaturii în baie cu cca 3—4 grade de la o măsurătoare la alta, până se ajunge la temperatura camerei, realizându-se astfel 7—8 măsurători.

Se întocmește tabelul de date prezentat la lucrarea anterioară, interpretarea rezultatelor realizându-se în același mod.

## Lucrarea 2

### Determinarea presiunii de vaporii a unui solid. Calculul entalpiei de sublimare

#### Aspecte teoretice

Substanțele solide au o anumită presiune de vaporii la o temperatură dată, iar dependența acestei presiuni de temperatură poate fi exprimată prin ecuația Clausius-Clapeyron, discutată la echilibrul lichid-vaporii, numai că în locul căldurii latente molare de vaporizare intervine căldura latentă molară de sublimare  $\Delta H_{m, \text{subl}}$ . Diagrama de fază (de echilibru)  $P-T$  a unui sistem monocomponent, care nu prezintă mai multe stări alotropice, este dată în figura 141 și prezintă trei curbe. Punctul  $O$  de întâlnire a celor trei curbe este cunoscut sub denumirea de punct triplu, caracterizat printr-o presiune  $P_{tr}$  și temperatura  $T_{tr}$  caracteristică pentru o substanță dată. La temperatura  $T_{tr}$  coexistă cele trei faze ale unei substanțe: solidă ( $s$ ), lichidă ( $l$ ) și gazoasă ( $g$ ). Ecuația Claus. & Clapeyron, dedusă în lucrarea anterioară pentru echilibrul lichid-vaporii, devine în acest caz:

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{m, \text{subl}}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + C = \frac{A}{T} + C \quad (1.155)$$

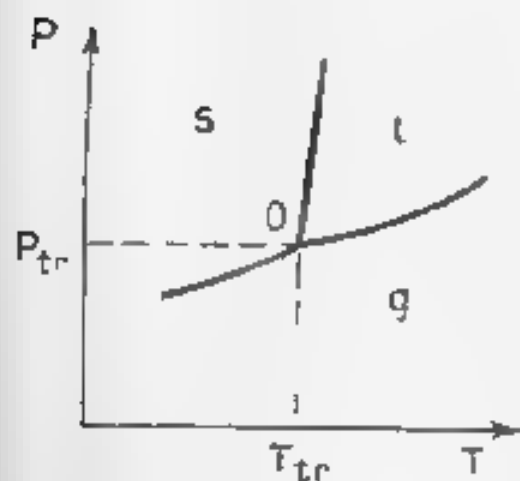


Fig. 141 Diagrama de fază a unui sistem monocomponent care nu prezintă stări alotropice

unde  $A = \Delta H_{m,sub}/R$ , iar  $\Delta H_{m,subl} = \text{const}$ . Măsurând experimental valorile presiunii de vapori a solidului  $P$  la mai multe temperaturi  $T$  și reprezentând grafic  $\ln P$  în funcție de  $1/T$ , conform ecuației (I.155), se obține o dreaptă, panta dreptei conducând la obținerea valorii  $\Delta H_{m,sub}$ . Dacă se măsoară și valorile presiunii de vapori a lichidului format, atunci se poate calcula valoarea  $\Delta H_{m,vap}$ . Dacă se cunosc valorile  $\Delta H_{m,vap}$  și  $\Delta H_{m,subl}$ , se poate calcula valoarea căldurii latente molare de topire a substanței solide date:

$$\Delta H_{m,top} = \Delta H_{m,subl} - \Delta H_{m,vap} \quad (\text{I } 156)$$

Pentru două valori date ale temperaturii și presiunii ecuația (I 150) se adaptează corespunzător echilibrului de sublimare:

$$\ln (P_2/P_1) = \Delta H_{m,subl} \cdot (T_2 - T_1) / R T_1 T_2 \quad (\text{I } 157)$$

### *Aparatura și modul de lucru*

Pentru determinarea presiunii de vapori a unei substanțe solide, urmată de determinarea presiunii de vapori a lichidului format, la încălzirea solidului până la atingerea temperaturii sale de topire, se poate utiliza metoda dinamică (instalația este prezentată schematic în figura I 42). În balonul 1 se introduce substanța de studiat (de exemplu antrachinona), mercurul termometrului 2 fiind acoperit cu substanță. Prin tubul 3 se face legătura cu vasul tampon 4 și cu manometrul cu mercur 5. Robinetele  $R_1$  și  $R_2$  fac legătura instalației cu pompa de vid sau cu atmosfera. Prin cuplarea instalației la pompa de vid se evacuează aerul din instalație până

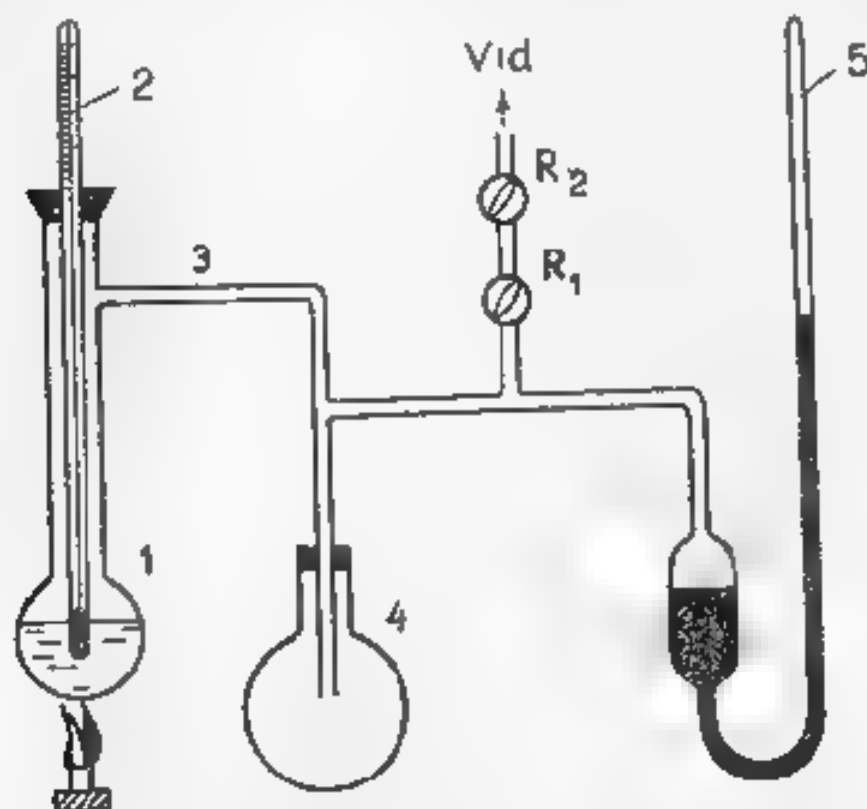


Fig I 42 Schema instalației pentru determinarea presiunii de vapori a unei substanțe (metoda dinamică)



la o presiune cât mai mică (câțiva cm Hg). Robinetul  $R_1$  se închide, iar prin rotirea corespunzătoare a robinetului  $R_2$  se face legătura dintre pompa de vid și atmosferă. Se încălzește apă sub apă caldă din vasul  $I$ , cât mai uniform posibil, urmărirea variației temperaturii la termometru. 2. Temperatura va crește până în momentul în care presiunea de vapor a substanței egalează presiunea din instalație, după care rămâne constantă. Se notează această valoare a temperaturii și la acel moment se citește și presiunea la manometrul 5.

Se va face o nouă determinare, la o presiune mai mare, prin admisia unei cantități de aer în instalație prin intermediul robinetelor  $R_1$  și  $R_2$  care se țin deschise un timp foarte mic, astfel încât dezvoltarea să varieze cu câțiva mm Hg. Se continuă încălzirea și se urmărește temperatura, valoarea acesteia crescând din nou, până la atingerea unui nou echilibru, când valoarea temperaturii și a presiunii rămân constante. Se notează această nouă pereche de valori  $P$ — $T$ . Citirile se continuă până când presiunea ajunge la o valoare de cca 500 mm Hg. Între timp substanța solidă se topește astfel încât, din acest moment, se citește presiunea de vapor a substanței lichide, procedând ca mai sus.

### **Interpretarea rezultatelor**

Datele experimentale se centralizează într-un tabel care conține  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $T$  (K),  $P$  (torr),  $\ln P$  și  $1/T$ , iar pe baza acestora:

— se trasează graficul  $P$ — $T$ ,

— se reprezintă grafic  $\ln P$  în funcție de  $1/T$ , când se obțin două drepte, cu pante diferite, corespunzătoare solidului și, respectiv, lichidului, din panta acestor drepte se determină valorile  $\Delta H_{m,\text{subl}}$  și  $\Delta H_{m,\text{vap}}$ ,

— se determină valorile coeficienților  $A$  și  $C$  și se scriu ecuațiile de tipul  $\ln P = (A/T) + C$  pentru solid și pentru lichid;

— se procedează la obținerea marilor deduse mai sus prin metoda grafică, aplicând și metoda celor mai mici pătrate și se compară cele două seturi de valori;

— se calculează  $\Delta H_{m,\text{top}}$ ,  $\Delta H_{m,\text{vap}}$  și  $\Delta H_{f,\text{subl}}$ .

## **B. Sisteme bicomponente**

### **B1 ECHILIBRUL LICHID—VAPORI PENTRU SISTEME BINARE CU COMPONENTI TOTAL MISCIBILI. DIAGrame IZOBARE ȘI IZOTERME LA SISTEME IDEALE ȘI NEIDEALE**

Să considerăm un sistem binar al cărui compoziții se amestecă în orice proporție în faza lichidă, conținând o fază lichidă și una gazoasă, aflate în echilibru. Conform legii lui Raoult ( $p_i = p_i^0 \cdot x_i$ ), rezultă că numărul gradeelor de libertate (varianța sistemului) va

fi în acest caz:  $G_L = C - 0 + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$ . Dacă se menține constantă temperatura (sau presiunea), atunci sistemul este monovariant, adică  $G_L = 2 - 2 + 1 = 1$  și deci la o temperatură dată (sau presiune dată), presiunea de vapori (sau temperatura de fierbere) va avea o valoare bine determinată pentru o soluție de o compoziție dată.

Dacă interacțiunile dintre două molecule diferite (1 și 2) sunt de aceeași tărie ca cele dintre moleculele de același tip, atunci amestecarea celor două lichide nu este însoțită, practic, de o variație de volum sau de entalpie (soluții perfecte). În acest caz, presiunile parțiale de vapori ale celor doi componenți sunt exprimate prin ecuațiile (I 136), iar presiunea totală a soluției va fi suma celor două presiuni parțiale, adică:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2 = P_2^0 + X_1(P_1^0 - P_2^0) \quad (\text{I } 158)$$

Dacă se reprezintă grafic mărimile  $P_1$ ,  $P_2$  și  $P$  în funcție de compoziția fazei lichide  $X_1$ , atunci, conform ecuațiilor (I 136) și (I 158), se obțin dependențe liniare pentru temperatură constantă, numite diagrame izoterme (figura I 43). Întrucât concentrația fazei lichide este reprezentată prin fracțiile molare  $X_1$  și  $X_2$ , iar compoziția fazei de vapori este diferită de compoziția fazei lichide, fracțiile molare corespunzătoare sunt  $X_1'$  și  $X_2'$ . Considerând ca vapourii se comportă ca un amestec de gaze ideale, compoziția fazei gazoase va fi

$$X_1' = P_1/P \text{ și } X_2' = P_2/P \quad (\text{I.159})$$

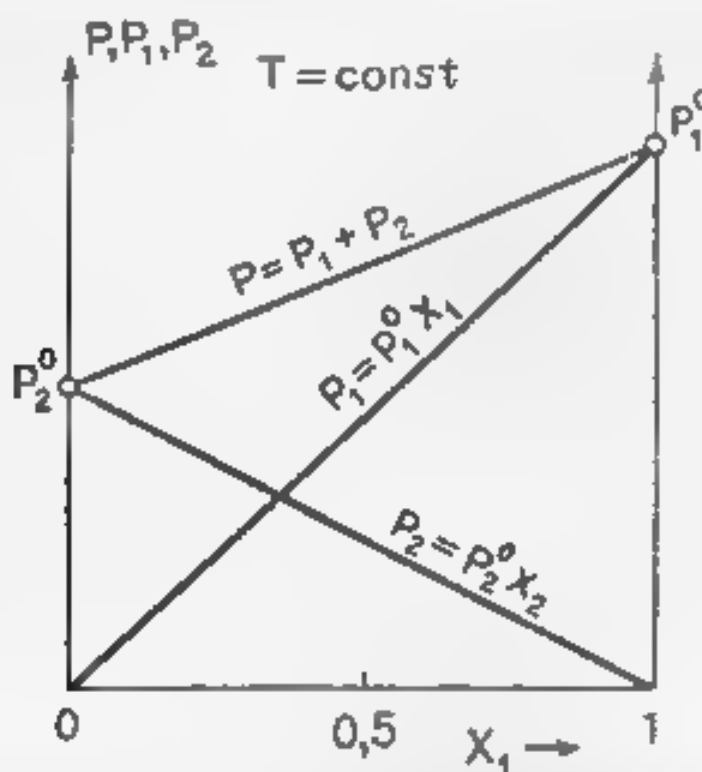


Fig. I 43 Diagrama izotermă pentru o soluție perfectă (componentul 1 este mai volatil decât 2)

Soluția lichidă fiind cu comportare perfectă ( $P_1 = P_1^0 X_1$  și  $P_2 = P_2^0 X_2$ ), rezultă că:

$$X_1' = P_1^0 / P \cdot X_1 \text{ și } X_2' = P_2^0 / P \cdot X_2 \quad (1.160)$$

sau

$$X_1' / X_1 = P_1^0 / P \text{ și } X_2' / X_2 = P_2^0 / P \quad (1.161)$$

Deoarece, în cazul prezentat,  $P_1^0 > P$  și  $P_2^0 < P$ , pe tot domeniul de concentrație, rezultă că  $X_1' > X_1$  și  $X_2' < X_2$ , adică faza de vapori este mai bogată în component mai volatil (componentul 1) decât faza lichidă cu care este în echilibru. Aceasta stă la baza operației de separare a componentilor 1 și 2 prin distilare.

Pentru o presiune dată, temperatura de fierbere a unei soluții liche  $T$  se modifică în mod continuu o dată cu compoziția, iar reprezentarea corespunzătoare în coordonate  $T-X$  este tocmai diagrama izobară a sistemului studiat. Pentru o soluție binară perfectă temperatura de fierbere a soluției scade în mod continuu o dată cu creșterea molarității  $X_1$  (de la  $T_2$  la  $T_1$ ). Temperatura de fierbere a lichidului pur volatil (componentul 1) este  $T_1$ , iar temperatura de fierbere a lichidului pur nevolatil (componentul 2) este  $T_2$ , dacă presiunea exterioară  $P_e$  este constantă. Într-adevăr, deoarece conform definiției, la temperatura de fierbere presiunea de vapori a soluției  $P$  este egală cu presiunea exterioară  $P_e$ , din ecuația (1.158), se obține:

$$X_1 = (P_e - P_2^0) / (P_1^0 - P_2^0) \quad (1.162)$$

La o temperatură  $T$ , cîmpinsă între  $T_1$  și  $T_2$ , presiunile de vapori ale celor doi componente, în stare pură, au valori bine determinate (valori ce pot fi găsite în tabelele de date sau se calculează conform dependenței presiunii de vapori a unui lichid pur de temperatura) astfel încât din ecuația (1.162) se poate calcula, pentru o presiune exterioară dată, compoziția soluției lichide corespunzătoare  $X_1$ . Cu aceste valori se trasează curba de fierbere  $T = T_f(X_1)$ . Frația molară a componentului 1 în faza de vapori  $X_1'$  se calculează cu ecuația:

$$X_1' = P_1 / P_e = P_1^0 \cdot X_1 / P_e \quad (1.163)$$

și deci se poate construi și curba de condensare  $T_c = T_f(X_1')$ .

În figura 1.44 se prezintă diagrama izobară pentru un sistem binar cu comportare perfectă. Din diagramă se observă că, trasând o izotermă la o valoare dată  $T_f$  (exprimată prin linia orizontală  $AB$ ), aceasta va intersecta ambele curbe de echilibru, intersecta cu curba de fierbere conducând la o anumită valoare  $X_1$  (exprimată prin punctul  $C$ ), iar intersecta cu curba de condensare la o anumită valoare  $X_1'$  (exprimată prin punctul  $D$ ). Valorile  $X_1$  și  $X_1'$  astfel obținute exprimă compoziția fazei lichide și, respectiv, a fazei de vapori, în echilibru cu aceasta, la temperatura dată  $T_f$ .

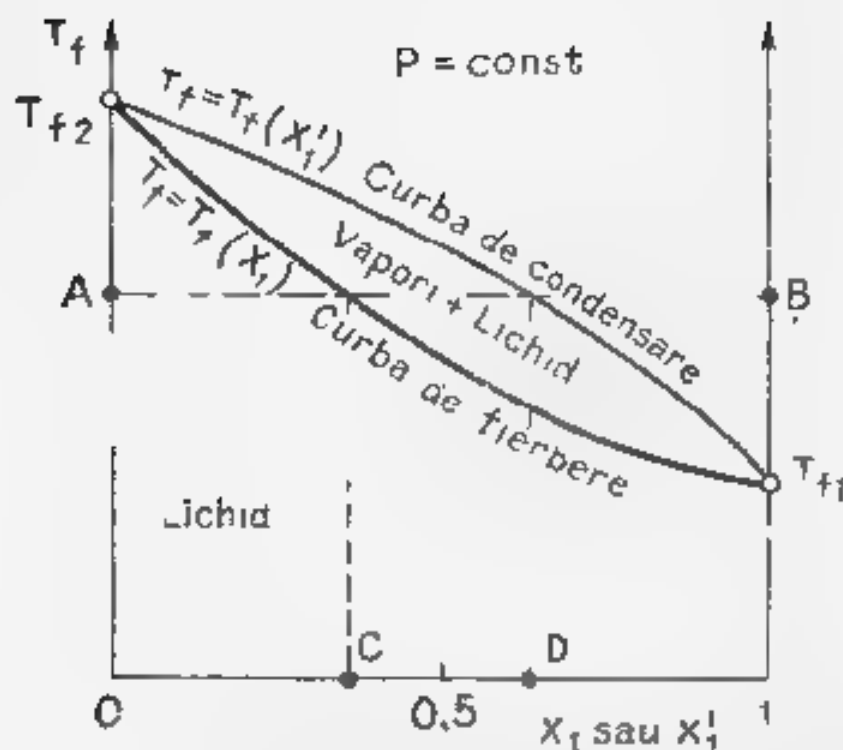


Fig. 144 Diagrama izobară a unui sistem binar cu comportare perfectă

Diagrama izobară temperatură-compoziție poate fi utilizată pentru analiza procesului de distilare fracționată a unei soluții binare perfecte, permițând calculul numărului teoretic de talere ale unei coloane de distilare. Pentru asemenea calcule se poate utiliza și diagrama izobară care reprezintă fracția molară a unui component în faza de vapori ( $X'_1$ ) în funcție de fracția sa molară în faza lichidă ( $X$ ), reprezentată în figura 145. Din această diagramă se poate determina numărul de talere teoretice ale unei coloane de distilare ca fiind numărul de trepte 1, 2, 3, 4; 5 evaporare-condensare, necesar pentru a ajunge de la compoziția inițială, reprezentată prin  $X_1^A$ , la cea propusă  $X_1^B$ . În timp ce diagonală pătratului corespunde la  $X'_1 = X_1$ , curba exprimă faptul că, pentru soluții perfecte, fracția molară a componentului mai volatil, în faza de vapori  $X'_1$  este mai mare decât valoarea fracției sale molare în faza lichidă  $X$ .

Legitățile simple, exprimate de ecuațiile și dependențele grafice discutate mai sus, sunt respectate doar de soluțiile obținute din componenți cu structură apropiată (de exemplu clovenzen-brom, benzen, *n*-octan-izooctan).

Majoritatea soluțiilor se abat însă de la proprietățile soluțiilor perfecte, componenții soluției diferind mult din punct de vedere chimic și acestea sunt denumite soluții neideale (reale). Pentru aceste soluții presiunile parțiale de vapori ale componentilor și presiunea (totală) de vapori a soluției diferă de valorile calculate cu ecuațiile de la soluțiile perfecte, prezentând abateri pozitive sau negative de la idealitate. Abateri pozitive de la idealitate ( $P_1 > P_1^0 \cdot X_1$ ,

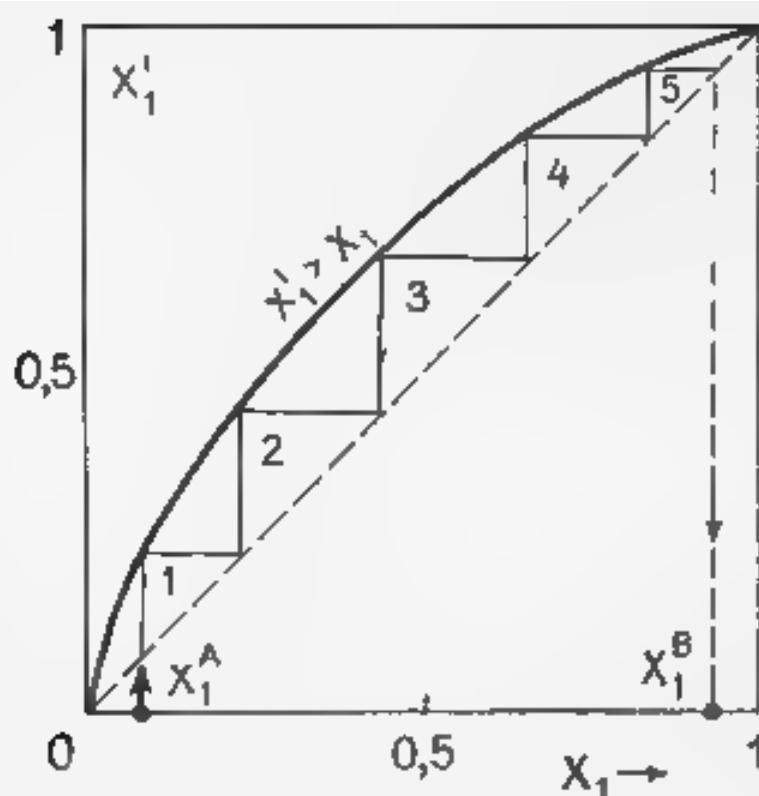


Fig. 145 Diagrama  $X'_1 - X$  pentru o soluție perfectă (componentul 1 este cel ușor volatil)

$P_2 > P_2^0 \cdot X_2$  și  $P > (P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2)$  apar la sistemele la care a) unul sau ambii componenți sunt polari, b) sunt prezente asociații moleculare între moleculele de același tip sau disociații electrolitice, c) sunt diferențe mari între dimensiunile celor două tipuri de molecule. O astfel de comportare se întâlnește la sistemele: benzen-acetonă, benzen-etanol, sulfură de carbon-acetonă, tetraclorură de carbon-metanol, soluții de polimer. În cazul în care între moleculele de tip diferit se formează asociații moleculare (de exemplu legături de hidrogen), atunci abaterea de la idealitate este negativă. O asemenea abatere de la idealitate prezintă sistemele: acetonă-cloroform, eter etilic-cloroform, piridină-apă etc.

În figura 146 se prezintă cazul unei soluții neideale cu abateri pozitive de la idealitate, în varianta în care presiunea totală de vapori variază monoton cu compoziția fazei lichide. Cazul soluției neideale, cu abateri negative de la idealitate, este prezentat în fig. 147.

Dacă presiunea de vapori a soluției variază monoton între presiunile de vapori ale celor doi componenți puri, atunci diagrama izobara  $T - X_1$  (sau  $X'_1$ ) și diagrama  $X_1 - X'_1$  au același aspect ca în cazul soluțiilor perfecte: temperatura de fierbere a acestor soluții este cuprinsă între temperaturile de fierbere ale celor doi componenți în stare pură. Pentru aceste soluții faza de vapori este mai bogată în componentul mai volatil decât soluția lichidă, ca și la soluțiile perfecte, iar prin distilarea fracționată a unor asemenea soluții de orice concentrație, se obține ca distilat componentul mai volatil și

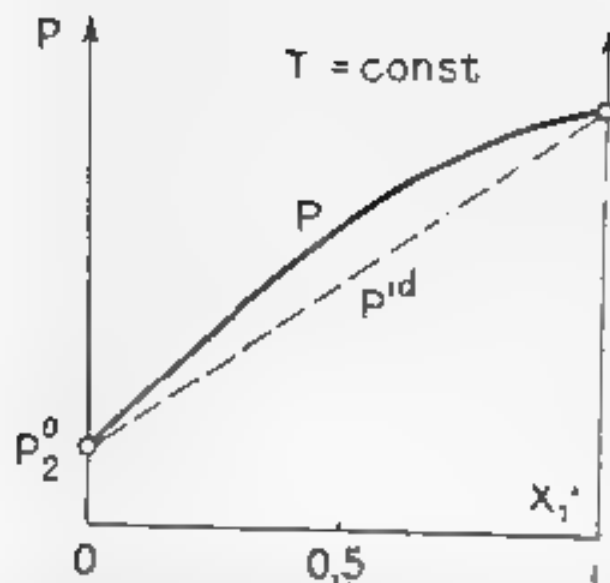


Fig. 146 Diagrama presiune de vapor—compoziția fazei lichide pentru o soluție neideală cu abateri pozitive de la idealitate

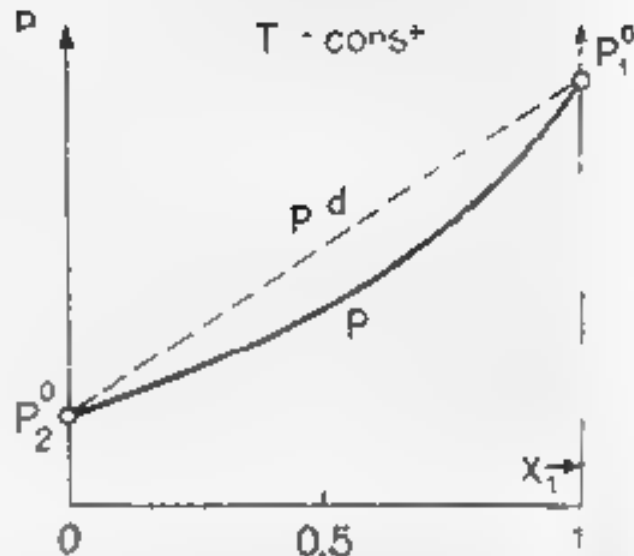


Fig. 147 Diagrama presiune de vapor—compoziția fazei lichide pentru o soluție neideală cu abateri negative de la idealitate

ca reziduu o soluție mai bogată în componentul mai greu volatil.

Pentru unele sisteme cu comportare neideală curba presiunii de vaporii prezintă un maximum (sau un minimum) și, respectiv, curba temperaturii de fierbere prezintă un minimum (sau un maximum), ceea ce corespunde existenței unui azeotrop.

## Lucrarea 1

### Construirea diagramei izobare a sistemului acetonă—benzen

Se vor determina experimental, la presiunea atmosferică, temperaturile de fierbere ale unor soluții binare acetonă (1) — benzen (2), de diverse compoziții, precum și compoziția fazei de vaporii și a fazei de lichide corespunzătoare. Din aceste date se va trasa diagrama de echilibru lichid—vaporii în coordonatele temperatura de fierbere—compoziția fazei lichide (și compoziția fazei de vaporii). Se vor compara valorile obținute experimental cu cele calculate, în ipoteza comportării ideale a amestecului studiat, utilizând ecuațiile prezentate în paragraful anterior.

Aparatura utilizată este schițată în figura 148 și constă dintr-o instalație specială de distilare care conține un balon pentru soluție prevăzut cu două găuri, o cameră pentru vaporii în care se află un termometru, adecvat domeniului de măsură a temperaturii, un refrigerent pentru condensarea fazei de vaporii, având un robinet pentru culegerea condensatului. Încălzirea soluției până

la fierbere se poate face cu un încălzitor electric introdus în soluție sau cu o sursă exterioară de încălzire. Este necesară o izolare termică a spațiului cu vaporii, pentru a evita fenomenele de supra- sau subrăcire.

În balonul pentru probă se introduc cca 50 ml acetonă și se determină punctul său de fierbere la presiunea exterioară dată ( $P_e = 760$  torr), care este tocmai valoarea  $T_{f,1}$  (corespunzătoare la  $X_1 = 1$ ). Se adaugă apoi, prin gâtul lateral al balonului, 1 ml de benzen peste cantitatea de acetonă existentă în balon, se assemblează instalația și apoi se aduce lichidul la fierbere. Când temperatura a atins o valoare care se menține constantă, înseamnă că s-a realizat echilibrul lichid-vapori pentru soluția dată și se notează valoarea  $T_f$ . Urmează determinarea compoziției celor două faze, aflate în echilibru la temperatura  $T_f$ , luând probe de cca 1 ml din reziduu și din distilat, pentru aflarea compoziției fazei lichide (exprimată prin  $X_1$ ) se ia o probă din lichidul rămas în balonul de distilare (prin gâtul lateral), iar pentru determinarea compoziției fazei de vapori, țigla cu cea a cordonului este ținută în faza de vapori (exprimată prin  $X'_1$ ), se ia o probă din rezervorul refrigerentului (prin deschiderea robinetului existent la partea sa inferioară).

Pentru determinarea compoziției celor două faze, se măsoară experimental indicele de refracție al lichidelor care constituie cele două faze și, utilizând o curbă etalon indice de refracție-compoziție (exprimată prin valoarea fracției molare a acetonei în amestec) se citesc valorile fracțiilor molare ale acetonei în faza lichidă  $X_1$  și în faza de vapori  $X'_1$ . Curbă etalon se trasează, în prealabil măsurând indicele de refracție pentru soluții de acetone-benzen de compoziții strict cunoscute, precum și pentru cei doi componente puri. Utilizarea analizei refractometrice are avantajul de a fi rapidă, necesitând și cantități mici de substanțe.

Se repetă determinările utilizând cantități crescânde de benzen care se adaugă la amestecul de a existent în vasul cu soluție. Pentru a efectua determinări la valori mari ale fracției molare a benzenului, se procedează la o a doua serie de experiențe, pornind de la benzen pur când se determină valoarea  $T_{f,2}$ . Se adaugă apoi cantități crescânde de acetonă (1 ml, 3 ml etc.), determinându-se  $T_f$  corespunzătoare acestor sisteme. Prin cele două serii de exp.

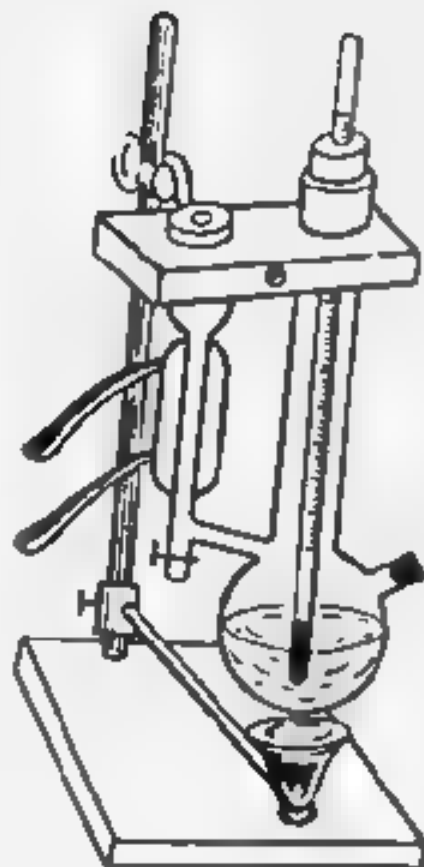


Fig. 148. Aparat pentru studiul echilibrului lichid-vapori în sisteme binare

ențe se acoperă tot domeniul de compoziție (cca 10 soluții) pentru sistemul acetonă—benzen

Datele experimentale se vor centraliza sub forma unui tabel ca cel prezentat mai jos.

Nr. det.	Temperatura de fierbere $t_f$ , °C	Indice de refracție $n_d$ la rezidualul	Compoziția rezidualului $X$	Indice de refracție $n_d$ la distilatului	Compoziția distilatului $X'_1$
1					
2					
12					

Pe baza acestor date se trasează curba de fierbere și curba de condensare, adică se construiește diagrama izobară  $T$ ,  $X_1$  (sau  $X'_1$ ) corespunzătoare sistemului acetonă—benzen. De asemenea se trasează diagrama  $X$ — $X'_1$  pentru sistemul, dat și se interpretează rezultatele obținute în legătură cu posibilitatea de separare prin distilare a celor doi componenți.

Pe de altă parte, se calculează mărimile necesare trasării diagramei izobare a acestui sistem, în ipoteza comportării ideale. Pentru aceasta se aleg valori ale temperaturii, cuprinse între temperaturile de fierbere ale acetonei (58°C) și benzenului (80,1°C) și se calculează presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură, la fiecare dintre aceste temperaturi, conform ecuațiilor:

$$\text{acetonă (1)} \quad \ln P_1^0 = \frac{36.5675}{T} + 17,736$$

$$\text{benzen (2)} \quad \log P_2^0 = 6,90522 - \frac{1211,215}{t + 220,87}$$

unde presiunea se obține în mm Hg, temperatura  $t$  fiind exprimată în °C, iar  $T$  în K. Cunosând  $P_1^0$  și  $P_2^0$  la o temperatură dată  $T$ , și știind că  $P = P_s = 760$  torr, se pot calcula valorile  $X_1$  (ecuația (1162)) și  $X'_1$  (ecuația (1163)). Cu aceste perechi de valori  $T$ — $X_1$  (și  $X'_1$ ) se trasează diagrama izobară a sistemului acetonă—benzen, în ipoteza comportării ideale. Se compară datele obținute prin calcul cu cele experimentale și se trage concluzia privind abaterea comportării sistemului de la idealitate.



## Lucrarea 2

### Diagrama izobară a unui sistem binar cu azeotrop. Calculul coeficienților de activitate în sistemul alcool etilic - benzen

Pentru unele soluții binare cu comportare neideală cu abateri pozitive de la idealitate curba presiunii totale de vapori a soluției prezintă un maximum (punctul  $M$  din figura 149), un exemplu de acest gen fiind sistemul alcool metilic - cloroform. Unele soluții neideale cu abateri negative de la idealitate prezintă un minimum în diagrama presiune - compoziție (punctul  $m$  în figura 150), o compoziție de acest fel manifestând sistemul acetona - cloroform. Pentru punctul de maximum  $M$ , respectiv pentru punctul de minimum  $m$ , vapori au aceeași compoziție ca și lichidul din care au provenit ( $X_1 = X_1'$ ) și sistemul se numește azeotrop. Dacă curbele presiunii de vapori prezintă un maximum, respectiv un minimum (pentru care  $X_1 = X_1'$ ), curbele de fierbere și de condensare vor prezenta, la această concentrație specifică azeotropului, un minimum, respectiv un maximum, comun pentru ambele curbe (figurile 151 și 152). Punctul de maximum, respectiv minimum, în curbele  $T_f - X_1$  (sau  $X_1'$ ), corespunde compoziției amestecului azeotrop, amestec care fierbe la o temperatură constantă, bine definită. În timpul fierberii unui amestec de lichide cu compoziție azeotropă temperatura rămâne constantă și nu se schimbă compoziția soluției, asemănător cu cazul în care se fierbe un lichid pur. Pentru sistemele la care presiunea totală de vapori prezintă un maximum, ar curba de fier-

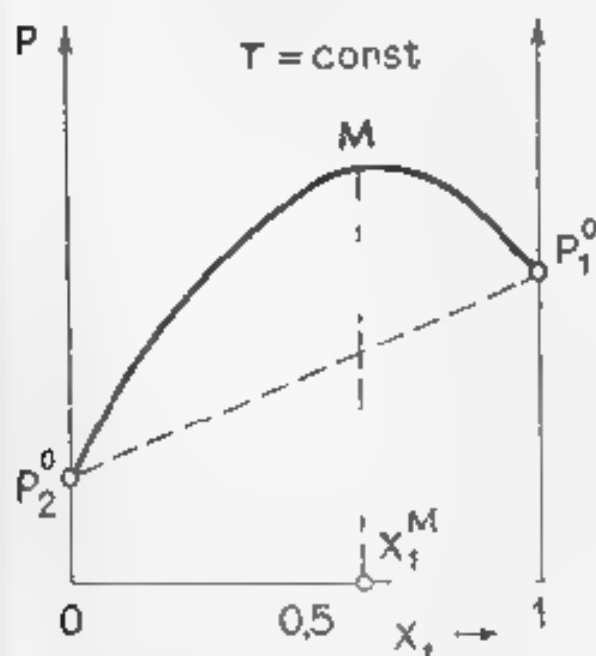


Fig. 149. Diagrama izotermă pentru un sistem cu abateri pozitive care prezintă azeotrop

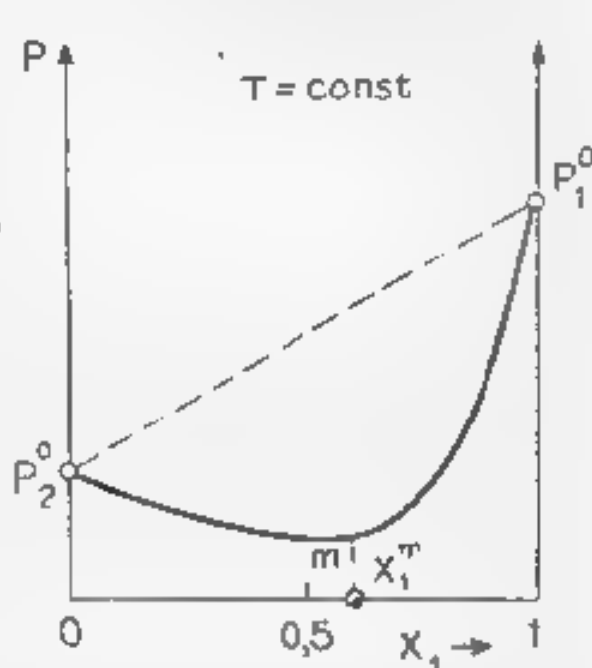


Fig. 150. Diagrama izotermă pentru un sistem cu abateri negative care prezintă azeotrop

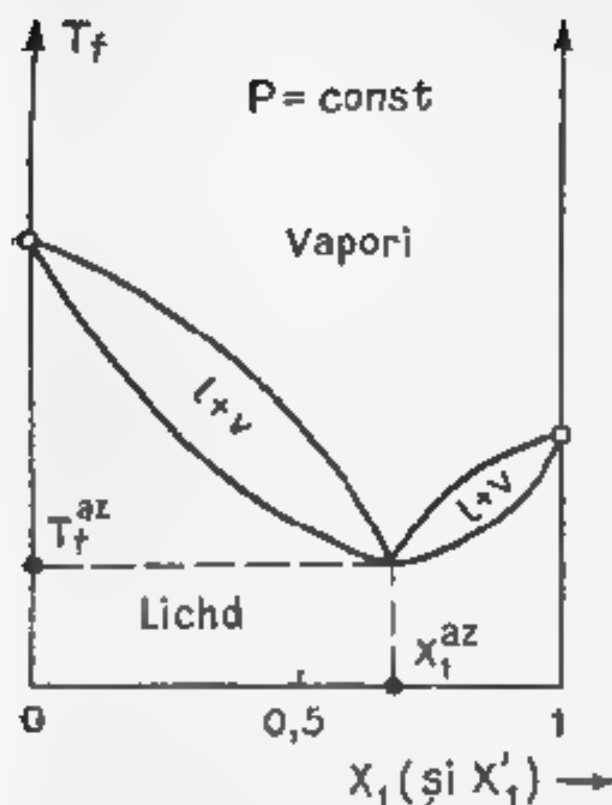


Fig. 1.51 Diagrama izobară  $T_f-X_1$  (și  $X'_1$ ) cu punct de minimum

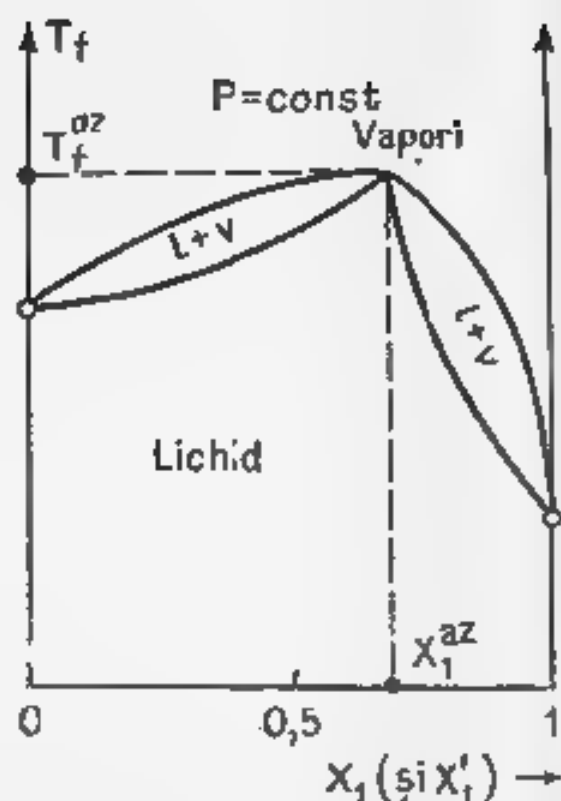


Fig. 1.52 Diagrama izobară  $T_f-X_1$  (și  $X'_1$ ) cu punct de maximum

bere și curba de condensare prezintă un minimum la aceeași compoziție  $X_1^M$ , diagrama  $X'_1-X_1$  prezintă un punct de inflexiune la aceeași compoziție (fig. 1.53). Prezența unui azeotrop are ca rezultat

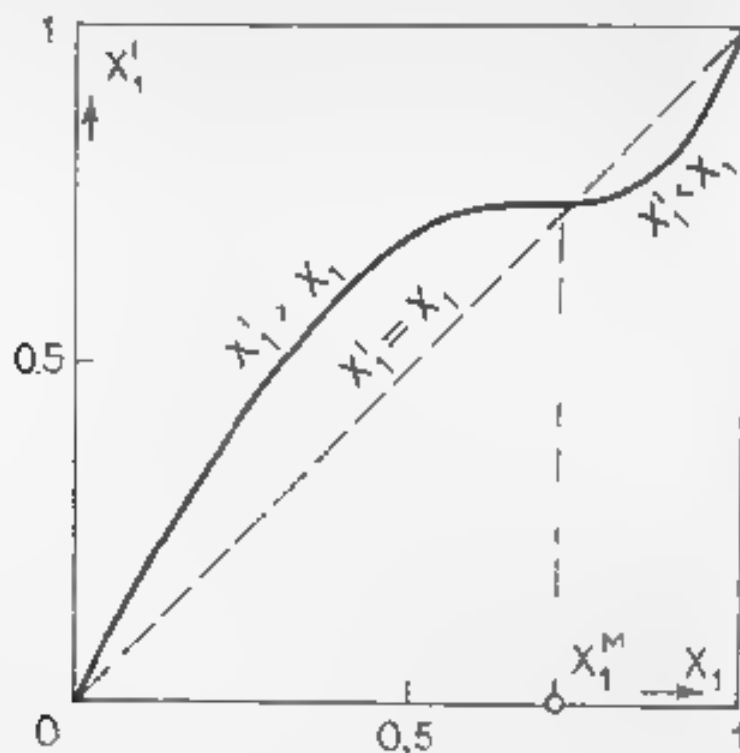


Fig. 1.53 Diagrama izobară compoziția vaporilor—compoziția lichidului pentru un sistem cu azeotrop

faptul că cele două lichide nu se mai pot separa prin distilare obișnuită; în acest caz se recurge la așa numită distilare azeotropă în care azeotropul inițial se «sparge» prin adăugarea unui al treilea component (antrenantului), care modifică volatilitatea relativă a componentelor în amestec.

Pentru soluția binară ne deală dată, conform ecuației (I.138), se poate scrie:

$$P = K_1 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 \text{ și } P_2 = K_2 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.164})$$

$$P = P_1 + P_2 = K_1 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 + K_2 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.165})$$

unde valorile numerice  $K_1$  și  $\gamma_1$  depind de alegerea sistemului de referință. În ipoteza alegerii unui sistem de referință simetric (componente puri corespunzător), ecuațiile (I.164) și (I.165) devin:

$$P_1 = P_1^0 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 \text{ și } P_2 = P_2^0 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.166})$$

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.167})$$

Din ecuațiile (I.166) rezultă posibilitatea de determinare a valorilor coeficienților de activitate a celor doi componente,  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$ :

$$\gamma_1 = P_1/P_1^0 \cdot X_1 \text{ și } \gamma_2 = P_2/P_2^0 \cdot X_2 \quad (\text{I.168})$$

Dar presiunile parțiale se pot scrie în funcție de presiunea totală a soluției și fracțiile molare ale celor doi componente, în faza de vapori (vezi (I.159)), astfel încât:

$$\gamma_1 = P \cdot X_1'/P_1^0 \cdot X_1 \text{ și } \gamma_2 = P \cdot X_2'/P_2^0 \cdot X_2 \quad (\text{I.169})$$

Deci la o presiune dată  $P$  și o temperatură dată  $T$ , la care se cunosc valorile  $P_1^0$  și  $P_2^0$ , valorile  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  depind de compoziția fazelor în echilibru.

Pentru un amestec azeotrop, fracția molară a fiecărui component are aceeași valoare în faza lichidă și în faza de vapori ( $X_1 = X_1'$  și  $X_2 = X_2'$ ) și ca urmare, conform ecuației (I.169), coeficienții de activitate  $\gamma_{1,az}$  și  $\gamma_{2,az}$  pentru soluția azeotropă sunt redați de ecuațiile

$$\gamma_{1,az} = P/P_1^0 \text{ și } \gamma_{2,az} = P/P_2^0 \quad (\text{I.170})$$

Coeficienții de activitate sunt funcții de concentrație, temperatură și presiune, dar, pentru o soluție binară de neelectrolit dependența de concentrație poate fi adesea reprezentată într-o bună aproximație, prin ecuația van Laar scrisă sub forma

$$\log \gamma = \frac{A_1}{\left[1 + \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{X_1}{X_2}\right]^2} \text{ și } \log \gamma_2 = \frac{A_2}{\left[1 + \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{X_2}{X_1}\right]^2} \quad (\text{I.171})$$

unde coeficienții van Laar  $A_1$  și  $A_2$  sunt funcții de temperatură și presiune. Variațiile de presiune au o influență destul de mică, de-

pendența de temperatură fiind ceva mai mare, dar pe un domeniu de 10 sau 20 de grade nici parametrul temperatură nu va influența decât foarte puțin valoarea coeficientului de activitate. Dacă s-ar cunoaște valorile  $A_1$  și  $A_2$ , atunci ecuațiile (1171) ar permite calculul rapid al coeficienților  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  pentru diferite soluții. Valorile  $A_1$  și  $A_2$  se pot afla, dacă se cunoaște o pereche de valori  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  pentru o soluție dată. Astfel, calculând  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  cu ecuația (1170) pentru soluția cu compoziție azeotropă (de o compoziție  $X_1$  cunoscută), se pot calcula valorile coeficienților van Laar din ecuația (1171).

Experimental se va analiza sistemul alcool etilic (1) - benzen (2) care prezintă un azeotrop. Se vor determina punctele de fierbere ale benzenului și alcoolului etilic, precum și ale unor soluții de alcool etilic și benzen de diverse compoziții, analizând și compoziția fazelor în echilibru. Pentru aceste determinări se utilizează aparatura și metoda experimentală descrisă în lucrarea anterioară.

Cunoscând temperaturile de fierbere  $T_f$  și compozițiile fazei lichide  $X_1$  și ale fazei de vapori  $X'_1$ , se procedează la interpretarea datelor obținute.

- se trasează diagrama  $T_f - X_1$  (și  $X'_1$ ) obținută pe baza datelor experimentale și se determină poziția azeotropului (temperatura de fierbere și compoziția);

- se construiește diagrama  $X_1 - X'_1$  și se citește, la intersecția curbei experimentale cu diagonala ( $X_1 = X'_1$ ), compoziția azeotropului care corespunde minimului din diagrama izobară,

- se calculează coeficienții de activitate ai celor doi componente pentru amestecul azeotrop (vezi (1170)), cunoscând că  $P = P_e = 760$  torr, iar ecuațiile de dependență a presiunilor de vapori ale celor doi componente cu temperatura sunt:

$$\begin{array}{ll} \text{alcool etilic} & \log P_1^0 = 8,11576 - \frac{1090,76}{t + 226,5} \\ (1) & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{benzen} & \log P_2^0 = 6,90522 - \frac{1211,215}{t + 220,87} \\ (2) & \end{array}$$

unde presiunea este exprimată în mm Hg, iar  $t$  în grade Celsius,

- se calculează valorile coeficienților van Laar  $A_1$  și  $A_2$ , utilizând ecuația (1171), în care se cunoaște perechea de valori  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$ , corespunzătoare unei anumite valori  $X_1$  (caracteristică amestecului azeotrop) (vezi punctul anterior);

- se scriu ecuațiile van Laar pentru cei doi componente și se calculează apoi valorile  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  corespunzătoare diverselor soluții, se compară valorile astfel obținute cu cele calculate cu ecuația (1169), care presupune cunoașterea compoziției vaporilor, operație mai greu de realizat cu exactitatea necesară,

- se discută posibilitatea de separare a celor doi componente prin distilare.

## Sugestii pentru alte lucrări

Se propune analiza echilibrului liquid-vapori pentru sistemul acetonă-coroform, utilizând același procedeu experimental ca cel descris mai sus.

## Lucrarea 3

### Determinarea masei molare a unei substanțe nevolatile prin măsurători ebullioscopice

Se propune determinarea masei molare a unui solut nevolatil, măsurând experimental creșterea temperaturii de fierbere a soluției față de temperatura de fierbere a solventului pur corespunzător.

#### Aspecte teoretice

Dacă se dizolvă în solvent nevolatil (2) într-un solvent (1), se constată experimental ca presiunea de vapori a soluției obținute este mai mică decât cea a solventului pur. Ca urmare, temperatura de fierbere a soluției  $T_f$  este mai mare decât cea a solventului pur corespunzător  $T_{f,1}$ , ambele temperaturi fiind măsurate la aceeași presiune exterioară. Deoarece substanța dizolvată este nevolatilă, atât în cazul solventului pur, cât și în cazul soluției, faza de vapori este formată numai din vapori solventului. Dacă soluția este suficient de diluată, atunci comportarea sa se supune legii lui Raoult iar fracția molară a solventului în soluție  $X_1$  este corelată de entalpia molară de vaporizare a solventului  $\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0$  la punctul de fierbere  $T_f$  al soluției prin relația:

$$[\partial \ln X_1 / \partial T]_P = -\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0 / RT_f^2 \quad (1.172)$$

Admitând că entalpia molară de vaporizare este independentă de temperatură, ecuația (1.172) poate fi ușor integrată punând condiția ca, pentru  $X_1 = 1$  (solvent pur),  $T_f$  devine  $T_{f,1}$  (temperatura de fierbere a solventului pur), când rezultă:

$$\ln X_1 = - \frac{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0}{R} \left( \frac{T_f - T_{f,1}}{T_f \cdot T_{f,1}} \right) \quad (1.173)$$

Notând  $(T_f - T_{f,1}) \Theta_c = \Delta T$  și aproximând ca  $T_f \cdot T_{f,1} \cong T_{f,1}^2$ , ecuația (1.173) devine:

$$\ln X_1 = - \frac{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0}{RT_{f,1}^2} \Theta_c \quad (1.174)$$

sau

$$\theta_e = - \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0} \ln X_1 \quad (I.175)$$

Relația (I.175) se poate scrie în funcție de fracția molară a substanței dizolvate  $X_2$ ; astfel știind că  $X = (1 - X_2)$  și că pentru soluții diluate  $X \gg X_2$ , la dezvoltarea în serie a logaritmului  $\ln X_1$ , se poate reține doar primul termen, adică  $\ln X_1 \cong -X_2$ . În acest caz relația (I.175) se poate scrie:

$$\theta_e = \left( \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0} \right) X_2 \quad (I.176)$$

Dacă se notează paranteza cu constanta  $k'_e$ , adică  $k'_e = \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0}$ , ecuația (I.176) se poate scrie simplu:

$$\theta_e = k'_e X_2 \quad (I.178)$$

unde  $k'_e$  este o constantă specifică a solventului dat, denumită constantă ebulioscopică. Valoarea sa pentru un anumit solvent se poate calcula conform ecuației (I.177). Pe de altă parte valoarea  $k'_e$  s-ar putea determina pe baza unor măsurători experimentale ale creșterii temperaturii de fierbere  $\theta_e$  a unei soluții, pentru care fracția molară  $X_2$  a substanței este cunoscută (masa molară  $M_2$  fiind cunoscută pentru substanța etalon). Pentru soluții foarte diluate se poate scrie că:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{(g_2/M_2)}{(g_1/M_1)} \quad (I.179)$$

unde,  $g_1$  și  $g_2$  — masa solventului, respectiv a solutivului,  $n_1$  și  $n_2$  — numărul de moli corespunzător;  $M_1$  și  $M_2$  — masele molare. Înlocuind valoarea fracției molare  $X_2$ , dată de ecuația (I.179) în relația (I.178), se obține:

$$\theta_e = \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0} \cdot \frac{M_1 g_2}{g_1 M_2} \quad (I.180)$$

Dacă se are în vedere definiția molalității  $m$  a unei soluții, adică

$$m = \frac{(g_2/M_2)}{g_1} \cdot 1000$$

unde  $g_1$  și  $g_2$  se exprimă în g, iar  $M_2$  în g/mol, relația (I.180) se poate prezenta sub forma:

$$\theta_e = \left[ \frac{RT_{f,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0 \cdot 1000} \right] \left[ \frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000 \right] = k_e \cdot \frac{g_2}{g_1 M_2} \cdot 1000 \quad (I.181)$$

sau

$$\theta_e = k_e \cdot m \quad (I.182)$$

unde s-a notat:

$$k_e = \frac{RT_{f,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0 \cdot 1000} \quad (I.183)$$

Mărimea  $k_e$  se numește constantă ebullioscopică molală și este specifică unui solvent dat. În tabelul de mai jos se dau valorile constantei ebullioscopice molale pentru câțiva solvenți uzuali. Valoarea constantei ebullioscopice molale  $k_e$  pentru un solvent dat se poate afla prin calcul (ecuația (I.183)) sau prin determinări experimentale, măsurând  $\theta_e$  pentru soluții ale unor substanțe etalon (cu  $M_2$  cunoscut) în solventul dat (ecuația (I.181)).

*Tabelul 1.8* Temperatura de fierbere și constanta ebullioscopică molală a unor solvenți uzuali

Solventul	$t_f, ^\circ\text{C}$	$k_e, \text{grd} \cdot \text{molal}^{-1}$
Apă	100	0,512
Melanol	64,7	0,83
Etanol	75,4	1,22
Acetonă	56,2	1,71
Benzen	80,1	2,53
Cloroform	61,2	3,63
$\text{CCl}_4$	76,50	5,03

Din relația (I.182) se obține semnificația fizică a constantei ebullioscopice molale  $k_e$  și anume aceasta reprezintă creșterea ebullioscopică a temperaturii de fierbere a unei soluții cu molalitatea  $m = 1$ , față de temperatura de fierbere a solventului pur corespunzător. Relația (I.181) sugerează posibilitatea determinării masei moleculare  $M_2$  a substanței dizolvate, pe baza unor măsurători experimentale ale creșterii temperaturii de fierbere  $\theta_e$  a unei soluții ce conține  $g_2$  grame de substanță dizolvată în  $g_1$  grame de solvent, constanta ebullioscopică molală a solventului  $k_e$  fiind cunoscută:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot k_e \cdot g_2}{g_1 \cdot \theta_e} \quad (I.184)$$

Pentru soluții neideale

$$\theta_e = \Phi k_e \cdot m \text{ sau } \Phi = \theta_e^{\text{exp}} / \theta_e^{\text{id}} \quad (I.185)$$

unde  $\Phi$  este coeficientul osmotic și exprimă abaterea de la idealitate.

### *Aparatură și chimicale*

Aparat pentru măsurarea temperaturii de fierbere (ebuliometru), termometru Beckmann, apă distilată, substanță de studiat

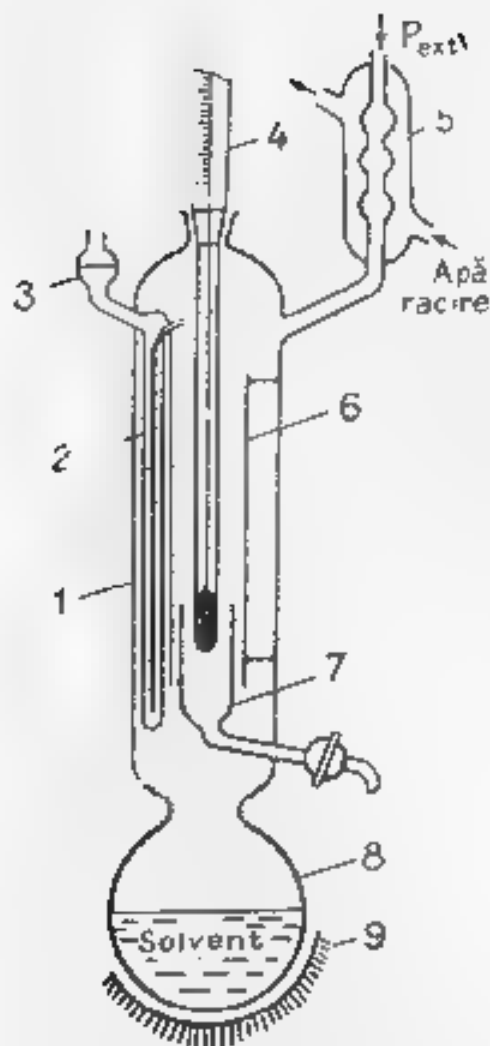


Fig. 154 Schița unui ebulliometru (varianta I)

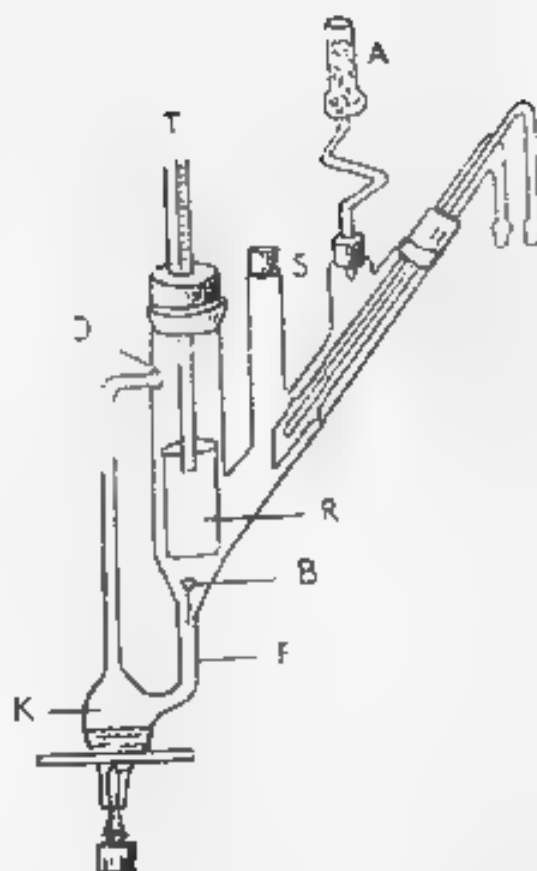


Fig. 155 Schița unui ebulliometru (varianta II)

### Partea experimentală

Se va măsura creșterea temperaturii de fierbere a unor soluții apoase diluate ale substanței de studiat față de punctul de fierbere al apei pure utilizând ebulliometru prezentat în figura 154 sau 155. Într-o astfel de experiență trebuie realizată temperatura de fierbere în sensul său termodinamic, adică temperatura de echilibru între faza lichidă și faza de vapori. Dacă s-ar introduce termometrul într-un lichid care fierbe, temperatura indicată de termometru ar fi mai mare decât temperatura de echilibru, deoarece lichidul de fierbere este supraîncălzit. Prin utilizarea ebulliometrului prezentat în figura 154 sau în figura 155 se exclude o supraîncălzire temporară, termometrul fiind introdus într-un amestec de lichid și vapori săi.

Utilizând ebulliometru din figura 154, în balonul 8 se introduce solventul pur care este adus la fierbere prin căldura furnizată de sursa de încălzire 9. Vaporii se ridică prin tubul exterior 1 și tubul interior 6 și sunt condensați de refrigerentul 5, pus în legătură cu atmosfera. Presiunea vaporilor din aparat va fi egală cu presiunea atmosferică. Reflexul se scurge pe peretele tubului exterior,



se îngheță din nou în timpul răcirii. Dacă de preferință se asigură în timpul răcirii o temperatură constantă, se poate realiza o fractură externă în balon. Se măsoară în timpul de răcire, temperatura și momentul parării a sa. După o perioadă de răcire, se realizează o fractură internă în balon. Aceste se realizează în timpul răcirii.

În timpul răcirii, se realizează o fractură internă în balon. După răcire, se realizează o fractură externă în balon. Se măsoară în timpul de răcire, temperatura și momentul parării a sa. După o perioadă de răcire, se realizează o fractură internă în balon. Aceste se realizează în timpul răcirii.

De asemenea, se realizează o fractură internă în balon. După răcire, se realizează o fractură externă în balon. Se măsoară în timpul de răcire, temperatura și momentul parării a sa. După o perioadă de răcire, se realizează o fractură internă în balon. Aceste se realizează în timpul răcirii.

15 g; 2 g; și 2,5 g (cântărirea se realizează la balanța analitică) se realizează o fractură internă în balon. După răcire, se realizează o fractură externă în balon. Se măsoară în timpul de răcire, temperatura și momentul parării a sa. După o perioadă de răcire, se realizează o fractură internă în balon. Aceste se realizează în timpul răcirii.

Se realizează o fractură internă în balon. După răcire, se realizează o fractură externă în balon. Se măsoară în timpul de răcire, temperatura și momentul parării a sa. După o perioadă de răcire, se realizează o fractură internă în balon. Aceste se realizează în timpul răcirii.

Deoarece în timpul experienței pot varia presiunea atmosferică și deci și temperatura de fierbere, este indicat ca valoarea  $T_f$  să fie verificată după fiecare experiență cu soluție.

În utilizarea etalului trebuie prezentat în figura 155, solventul se introduce în balonul A și se încălzește până la fierbere. Solventul, împreună cu vaporii săi, trece prin tubul D și stropesc astfel, tot timpul, rezervorul termometrului T și deci este exclusă o supraîncălzire termică a etalului care prin tubul F nu va scădea și care în timp ce vaporii condensează pe refrigerentul R se recondensează astfel într-un circuit închis continuu. Pentru a evita inversibilitatea trecerii etalului, în brațul F se găsește un cont de lichidare B. Se stropișcă astfel etalul sub formă de picături prin tubul S. Legașura cu etalul atmosferic se face printr-un tub cu cavitate (notat cu V în figura 155). Valoarea trebuie prelucrată de curățarea de aer care ar aduce erori în calculare. În balonul A se introduce o anumită cantitate de solvent (cu masa  $g_1$ ) și se încălzește până când se realizează echilibrul lichid-vapori, semnificat prin menținerea constantă a temperaturii la termometrul T. Această valoare este notată cu  $T_1$  și corespunde temperaturii de fierbere a solventului pur, la presiunea atmosferică dată. Se adaugă apoi substanța pastilată (masă solidă egală cu  $g_2$ ) și se măsoară temperatura de fierbere  $T_2$  a soluției obținute, luând în considerare presiunea atmosferică. Prin introducerea etalului, în soluția de substanțe studiate, se va obține o soluție de o concentrație mai mare și se va determina temperatura de fierbere a acestei soluții. Se pot face în continuare soluții de concentrații mai mici până la gindul nu a fi atinsă substanța solidă pentru care se determină, de asemenea, valorile  $T_2$ .

Masa molară a etalului dizolvat se va calcula cu ecuația (154) pentru fiecare determinare experimentală și apoi se va face valoarea aritmetică a valorilor obținute. O valoare mai corectă pentru M se poate obține prin extrapolare la  $g_2 = 0$  a valorilor M obținute pentru diverse determinări care corespund la valorile cunoscute ale masei de substanță dizolvată  $g_2$ .

Notă: Valorile obținute pe scara termometrică Beckmann pentru valorile cercetate vor fi corectate cu factorul 1,038, adică:

$$(0.1) \quad t_{\text{Beckmann}} = (0.1) \cdot 1.038$$

de aceea la temperatură în  $^{\circ}\text{C}$  de  $100^{\circ}\text{C}$  la parte de temperatură este trecut la  $103.8^{\circ}\text{C}$  și ca rezultat se dă valoarea corectată.

$$g_1 = 25.0997 = 24.9 \text{ g.}$$

$$T_{f,1} =$$

Subst.	$g_1$ (g)	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$M_1$ (g/mol)	$g_2$ (g)	$M_2$ (g/mol)	$M$ (g/mol)
1							

## B 2 ECHILIBRUL LICHID—VAPORI PENTRU UN SISTEM FORMAT DIN DOUĂ LICHIDE NEMISCIBILE

### *Lucrarea 4*

Determinarea temperaturii de fierbere  
a unui amestec de lichide nemiscibile  
și calcularea masei molare a unuia  
dintre componenți

#### *Aspecte teoretice*

Unele lichide au solubilitate reciprocă foarte mică, astfel încât acestea se pot considera, practic, insolubile (nemiscibile). Un amestec de două lichide nemiscibile constă din două faze lichide, constituite din lichidele pure corespunzătoare ca, de exemplu, mercur, apă, sulfura de carbon, apă, clorbenzen, apă. Să considerăm un sistem de două lichide nemiscibile în echilibru cu vaporii săi, care sunt formați din ambele componenți. Pentru un asemenea sistem cu doi componenți, în care sunt în echilibru trei faze (soluțiile conjugate și vaporii), numărul grade or de libertate este, conform legii faze or (ecuația (I.130)):

$$G_L = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

ca să se discute diagramele izoterme ( $t = \text{const}$ ) sau izobare ( $P = \text{const}$ ). Această invariabilitate a sistemului se traduce, i.e., grafic, izoterme prin constanța maximilor  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P$  în funcție de compoziție  $X_1$  sau prin constanța temperaturii de fierbere (în diagrama izobară) în funcție de variabila compoziție ( $X_1$ ).

Insolubilitatea reciprocă a celor două lichide face ca în sistem componenții să aibă proprietăți din stare pură. Astfel presiunile parțiale de vaporii vor fi egale cu presiunile de vaporii ale componenților în stare pură ( $P_1 \cong P_1^0$  și  $P_2 \cong P_2^0$ ), iar presiunea totală va fi egală cu suma presiunilor de vaporii din stare pură, la temperatura sistemului (vezi (I.139)). Deci presiunea de vaporii a unui asemenea sistem de lichide nemiscibile este mai mare decât presiunea de vaporii a fiecăruia dintre componenți și valoarea sa rămâne constantă, atât timp cât în sistem sunt prezente cele două faze. Ca urmare și temperatura de fierbere a unui asemenea amestec  $T_f$  care, prin definiție, reprezintă temperatura la care presiunea de vaporii este egală cu presiunea exterioară rămâne constantă atât timp cât coexistă ambele lichide nemiscibile în sistem. Deci la fierbere ecuația (I.139) devine:

$$P_{\text{ext}} = P = P_1^0 + P_2^0 \quad (\text{I.186})$$

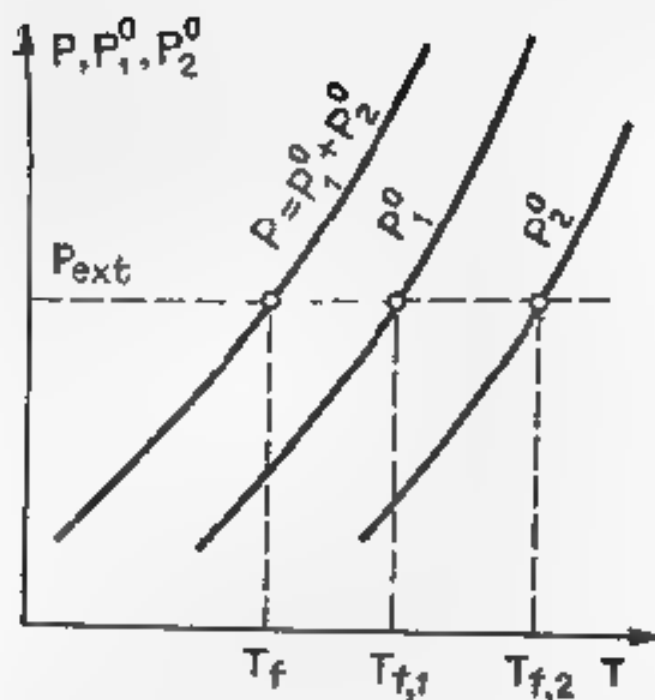
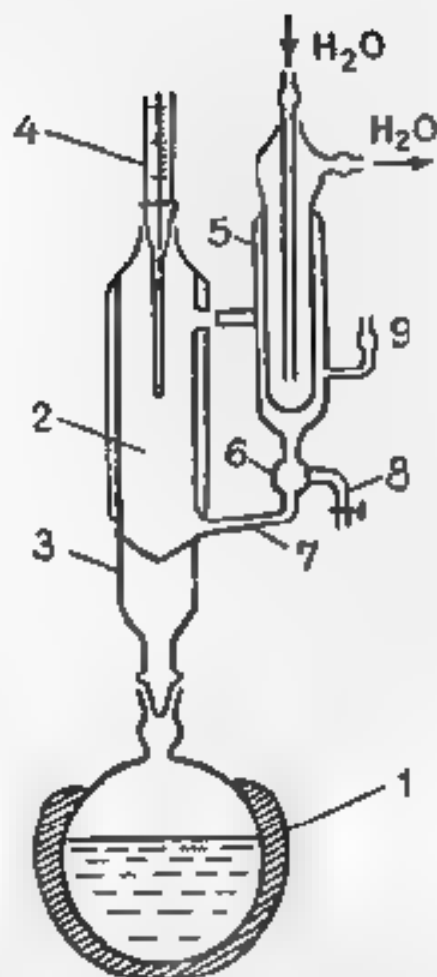


Fig. 1.56 Diagrama  $P$ - $T$  pentru un sistem de două lichide nemiscibile

Fig. 1.57 Aparat pentru studiul echilibrului lichid-vapori în cazul lichidelor nemiscibile



Temperatura de fierbere a unui sistem format din două lichide nemiscibile este mai mică decât temperaturile de fierbere  $T_{f,1}$  și  $T_{f,2}$  ale celor două lichide în stare pură, pentru aceeași presiune exterioară  $P_{\text{ext}}$  (figura 1.56)  $T_{f,1} > T_f < T_{f,2}$ . Această valoare poate fi determinată cunoscând presiunile de valori ale celor două lichide în stare pură  $P_1^0$  și  $P_2^0$  la diferite temperaturi (direct din date tabulate sau calculate pe baza ecuației Clausius Clapeyron, discutată la tratarea lichidelor pure).

Dacă vaporii se comportă ca un amestec de gaze perfecte, atunci fracțiile molare ale celor doi componenți în faza de vapori  $X'_1$  și  $X'_2$  se pot scrie astfel

$$X'_1 = P_1^0 / P_{\text{ext}} \text{ și } X'_2 = P_2^0 / P_{\text{ext}} \quad (1.187)$$

Ca urmare:

$$(X'_1 / X'_2) = (P_1^0 / P_2^0) \quad (1.188)$$

adică, la temperatura de fierbere a amestecului  $T_f$  și presiunea exterioară dată  $P_{\text{ext}}$ , compoziția gazei de vapori este constantă. Această constanță a compoziției vaporilor se menține până când una dintre faze dispare. Explicând fracțiile molare  $X'_1$  și  $X'_2$  în funcție de masele lichidelor 1 și 2 în faza de vapori (notate cu  $m'_1$  și  $m'_2$ ) și masele molare corespunzătoare  $M_1$  și  $M_2$ , ecuația (1.188) devine

$$(m'_1 \cdot M) + (m'_2 \cdot M_2) = P_1^0 \cdot P_2^0 \quad (I.189)$$

Din ecuația (I.189) rezultă

$$M_2 = P_1^0 \cdot m'_2 \cdot M_1 / P_2^0 \cdot m'_1 \quad (I.190)$$

Adică, dacă se determină experimental masele celor doi componenți în faza de vapori, la temperatura de fierbere a sistemului de lichide nemiscibile  $T$ , la care se cunosc presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură  $P_1^0$  și  $P_2^0$ , se poate calcula masa molară  $M_2$  a substanței 2, dacă valoarea  $M_1$  este cunoscută

### Partea experimentală

Se propune studiu termodynamic al sistemului apă (1) - benzen (2) care constituie, practic, doua faze lichide nemiscibile. Experimental se determină temperatura de fierbere a amestecului eterogen apă - benzen, utilizând aparatul prezentat în figura I.7. Amestecul apă - benzen se introduce în balonul 1. Coloana 3 este prevăzută cu un spațiu cu umplutura 2 pentru a realiza o suprafață de contact min mare între vapori și fazele lichide. Pentru a evita eventualele pierderi de caldura, partea superioara a coloanei este izolata termic. Termometrul 4 indică temperatura fazei de vapori, iar refrigerentul 5 permite condensarea vaporilor ce conțin ambele substanțe. Un robinet cu trei cai 6, sudat la partea inferioara a refrigerentului, permite refluxarea condensului în blază prin tubul 7 sau colegerea acestuia într-o pâlnie de separare prin tubul 8. În instalație se menține presiunea constantă, egală cu cea atmosferică, prin intermediul tubului 9.

Amestecul de lichide este încălzit până la fierbere (pe o baie de apă sau o manta electrică) și se așteaptă răzirea condensului în vapori, când se cedează temperatura de fierbere. Robinetul 6, care a permis refluxarea condensului în blază, este apoi adus în poziția în care permite colectarea condensului, prin tubul 8, în pâlnia de separare.

Dupa culegerea unei cantități suficiente de condens în pâlnia de separare, aceasta se astupa cu un dop, se lasă să se termostateze la temperatura camerei când se separă cele doua faze și se cantărește. Căutând masa pâlniei goale se poate afla, prin diferență, masa totală a celor doua faze. Prin deschiderea robinetului pâlniei de separare, se culege faza inferioara, adică lichidul cu densitate mai mică (apă în cazul dat) și în pâlnie se cantărește. Într-o pâlnie masă lichid cu densitate mai mare (benzenul în cazul dat). Desigur că, dacă este date, se poate obține acum și masa fazei apoase.

Cunoscând valorile raportului  $m'_2/m'_1$ , conform ecuației (I.190), se poate calcula masa molară a fazei organice (faza 2), dacă se cu-

nos, va orile  $P_1^0$  și  $P_2^0$  (din graficul prezentat în figura 1.56), la temperatura de fierbere a amestecului de lichide nemiscibile analizat.

### B.3. ECHILIBRUL LICHID—LICHID PENTRU SISTEME BINARE

#### Lucrarea 5

Determinarea solubilității reciproce a două lichide. Diagrame de miscibilitate

#### Aspecte teoretice

Unele lichide formează amestecuri omogene (sunt miscibile) doar în anumite domenii de concentrație, separate printr-un domeniu (lacună) de nemiscibilitate. Mărimea domeniului de nemiscibilitate a două lichide date depinde de temperatura de lucru. Astfel de sisteme de lichide parțial miscibile sunt amestecurile fenol—apă, eter—apă, nicotină—apă etc.

Dacă amestecarea lichidelor este caracterizată printr-o valoare dată a entalpiei de amestecare  $\Delta H^{am}$ , cum entropia de amestecare  $\Delta S^{am}$  este pozitivă, rezultă ca semnul energiei Gibbs de amestecare va fi reglat de valoarea temperaturii  $\Delta G^{am} = \Delta H^{am} - T \Delta S^{am}$ , adică pentru unele valori ale temperaturii  $\Delta G^{am} < 0$  (lichidele se amestecă spontan), în timp ce pentru alte temperaturi  $\Delta G^{am} > 0$  (lichidele formează două faze distincte). Să considerăm ca două lichide 1 și 2, aflate la temperatura  $T_1$ , se amestecă limitat (figura 1.58) astfel încât, în domeniul de concentrație A—B (corespunzător fracțiilor molare  $X_2^A$  și  $X_2^B$ ), se separă în două faze. La o temperatură  $T_2$  domeniul de nemiscibilitate se îngustează fiind limitat de puncte

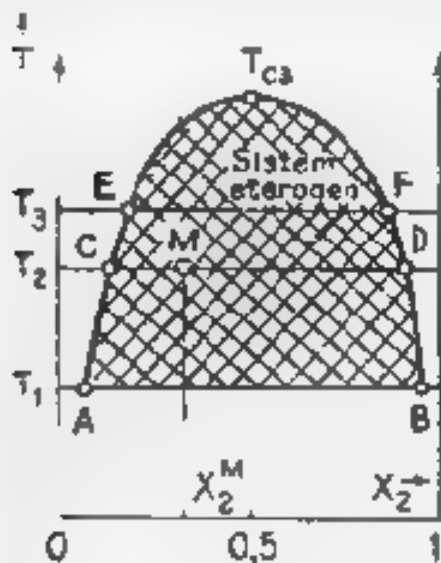


Fig. 1.58 Curbă de miscibilitate cu  $T_{ca}$

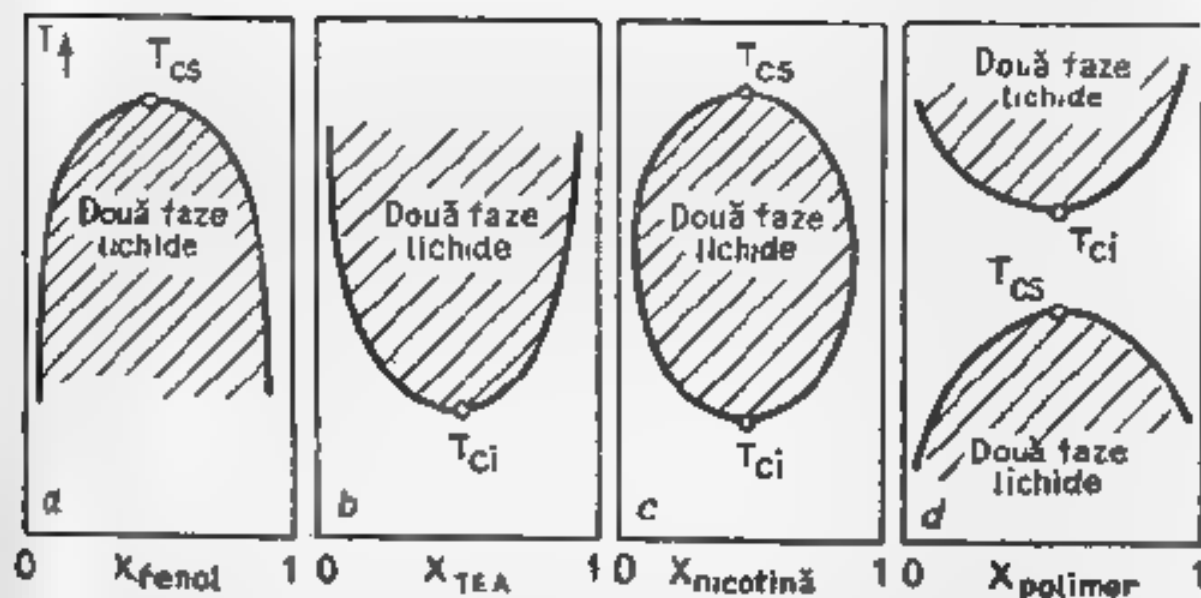


Fig. 159 Tipuri de curbe de miscibilitate: *a* — fenol — apă, *b* — trietilamină (TEA) — apă, *c* — nicotină — apă și *d* — polimer — apă

tele *C* și *D*, iar la temperatura  $T_1$  lacuna de miscibilitate este cuprinsă între *E* și *F*. La temperatura  $T_{cs}$ , lacuna de miscibilitate dispare, lichidele devenind solubile în orice proporție la temperaturi mai mari decât  $T_{cs}$ . Aastă valoare a temperaturii corespunde punctului (temperaturii) critic superior de miscibilitate. Cîndă deservă de punctele *ACET<sub>cs</sub>FDB* se numește curbă de solubilitate (miscibilitate). Deci, pentru concentrațiile din domeniul hașurat cele două lichide formează un sistem eterogen (amestecul se separă în două faze lichide), iar pentru celelalte concentrații, amestecul este omogen (zebra cu două lichide sunt total miscibile).

Forma curbelor de miscibilitate temperatură-compoziție depinde de natura și intensitatea forțelor intermoleculare astfel încât, alături de forma prezentată în figura 158, se întâlnesc în practică alte trei forme și anume: cu temperatura critică inferioară de solubilitate  $T_{ci}$  sau cu ambele temperaturi critice la același sistem, curbele fiind închise sau deschise (figura 159).

### Partea experimentală

Se va trasa curbă de solubilitate pentru sistemul fenol-apă prin măsurarea temperaturii la care devin miscibili cei doi componenți, într-un amestec de o compoziție dată. Solubilitatea reciprocă a celor două substanțe la diferite temperaturi este urmărită utilizând un dispozitiv simplu prezentat în figura 160. Eprubeta interioară 3 conține amestecul de studiat și este prevăzută cu un termometru 1 și un agitator 2. Această eprubetă este introdusă într-o manta de sticlă 4 și, astfel asamblată, se mergează într-o baie de apă 5. În cazul în care 3 se vor înroși succesiv amestecul de fenol-apă de

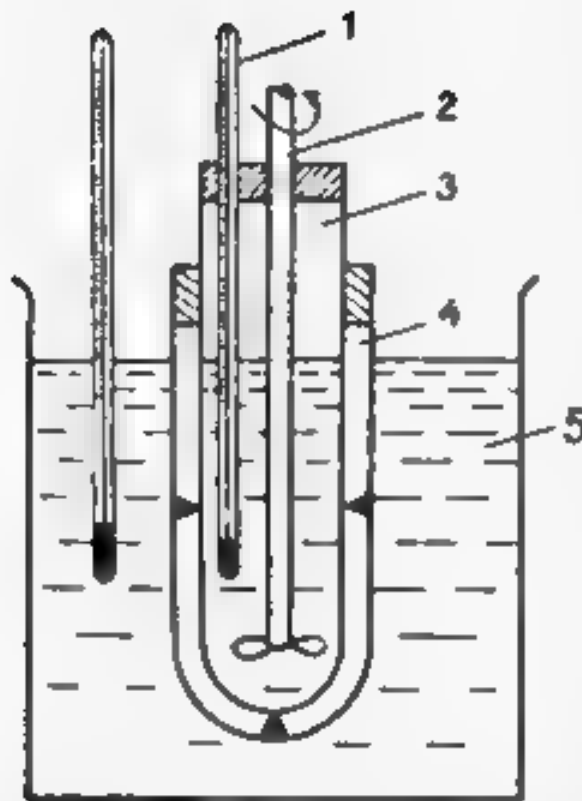


Fig. 160. Dispozitiv pentru studiu al solubilității reciproce a două substanțe.

tând temperatura la care sistemul se omogenizează (dispare opalescența). Această ultimă valoare trebuie să fie foarte apropiată de valoarea temperaturii obținute la «dezamestecarea» lichidelor. Se efectuează media celor două valori ale temperaturii și această valoare medie se va nota alături de compoziția amestecului studiat. Determinările se repetă pentru amestecuri de diferite compoziții, care să acopere întreg domeniul de amestecare între cei doi componenți, înregistrându-se valorile temperaturilor de solubilitate corespunzătoare. Se reprezintă grafic temperaturile de miscibilitate în funcție de compoziție, obținându-se în cazul sistemelor fenol-apă, o curbă similară cu cea prezentată în figura 158. Punctul maxim al acestei curbe corespunde temperaturii critice superioare de miscibilitate pentru sistemul fenol-apă, la valori mai mari decât  $T_{c1}$  fenolul și apa se amestecă în toate proporțiile, în timp ce sub această temperatură se formează două faze. De exemplu, pentru o fracție molară  $X_2^M$  și temperatura  $T_1$  (punctul M din figura 158), sistemul conține două faze: o fază are compoziția caracterizată prin valoarea  $X_2^M$  corespunzătoare punctului C ( $X_2^M = X_2^C$ ), iar cealaltă fază este caracterizată prin valoarea  $X_2^M$ . Aceste faze se numesc soluții (sau faze) conjugate, iar segmentul care unește compozițiile fazelor conjugate se numește «linie de legătură» sau «cordonă». Raportul numărului de moli din cele două faze conjugate este dat de regula pârghiei.

diverse compoziții; pentru aceasta la început în eprubetă se introduce o cantitate cântărită de fenol, peste care se vor adăuga cantități crescânde de apă dintr-o biuretă pregătită în acest scop.

Eprubeta 3 cu amestecul eterogen dat se va încălzi până dispar cele două straturi și apoi se plasează în mantaua 4, care este imersată pe baia de apă. Răcirea amestecului omogenizat, sub agitare continuă, conduce la apariția unei opalescențe care este semnalul apariției celei de a doua faze lichide în amestecul dat. Temperatura la care se observă această tulburare a amestecului se notează ca fiind temperatura de separare a lichidelor în două faze (două straturi lichide). Se reia apoi experiența în sens invers, adică se încălzește controlat sistemul de lichide, separat în două straturi, notând temperatura la care sistemul se omogenizează (dispare opalescența).





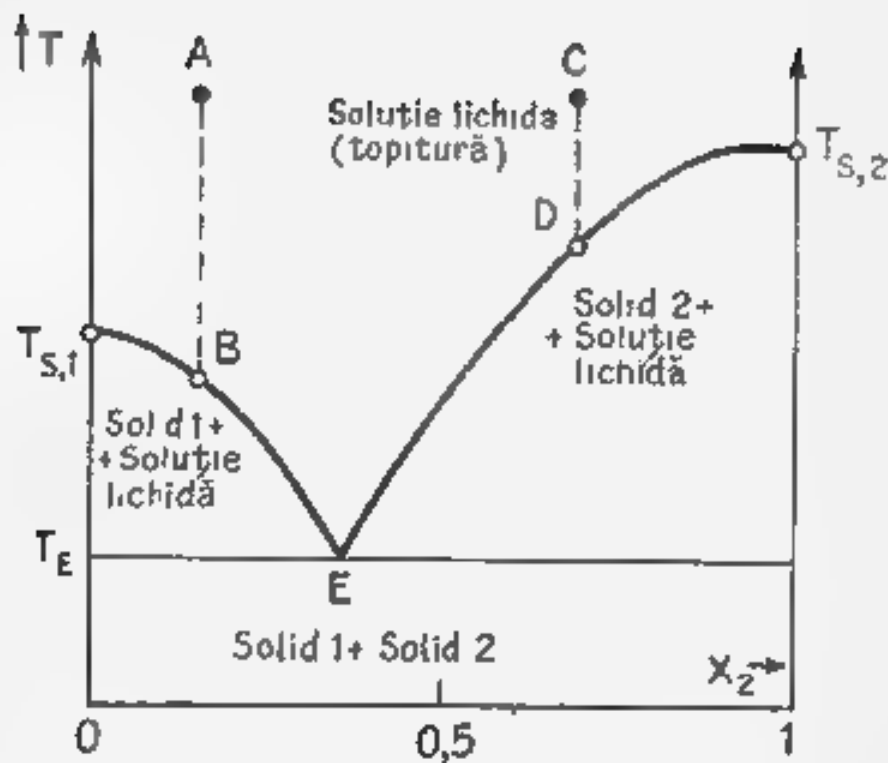


Fig. 161 Diagrama de fază a unui amestec de doi componente total miscibili în fază lichidă, dar insolubili în fază solidă

atunci se va atinge o temperatură corespunzătoare punctului  $B$ , când din soluție se separă solidul 1 în stare pură, soluția rămasă devenind mai bogată în componentul 2. Aceasta poate corespunde echilibrului soluție diluată - solvent solid, cunoscut sub denumirea de crioscopie și va fi expus în detaliu la prezentarea lucrării practice corespunzătoare. La răcirea unei soluții lichide concentrate, exprimată printr-o concentrație figurată de punctul  $C$ , până la o temperatură corespunzătoare punctului  $D$ , din soluția lichidă se vor separa cristalele substanței 2, curba  $T_{S,2}E$  fiind tocmai curba de solubilitate. Echilibrul soluție concentrată - solid se va trata mai departe, legat de variația solubilității unei substanțe cu temperatura.

Ca exemple de sisteme cu o formă a diagramei de fază ca cea din figura 161 amintim sistemul  $Cd-Sb$ , naftalină -  $p$ -nitrofenol și diferite săruri - apă.

b) Dacă cele două substanțe prezintă miscibilitate limitată în fază solidă, diagrama de miscibilitate pentru acest tip de sisteme prezintă lacună de miscibilitate.

c) Când cei doi componente formează combinații stoichiometrice stabile în fază solidă, atunci diagrama de fază este alcătuită din două diagrame de forma celor prezentate în figura 161, astfel încât curba de solidificare prezintă un maximum (figura 162). Combinația obținută are o structură cristalină proprie, diferită de a componentilor puri, cu un punct de topire și o compoziție corespunzătoare maximumului înregistrat (punctul  $C$  din figură). În figura 162 compusul stoichiometric solid format de substanțele  $A$

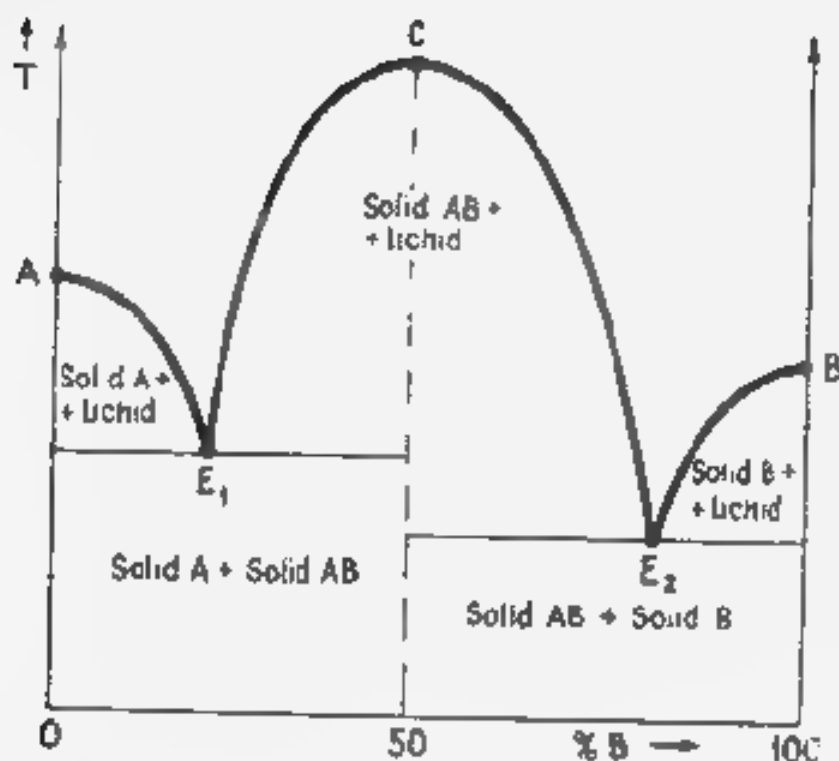


Fig. 162 Diagrama de fază a unui sistem binar în cazul formării unei combinații

și  $B$  corespunde formulei  $AB$ . Exemple de asemenea sisteme sunt cuplarile fenol - anilină (1:1),  $Mg-Zn$  (1:2),  $CeCl_2-KCl$  (1:1). Dacă compusul nu este stabil și se descompune înainte de punctul de topire, curba de solidificare nu mai prezintă un maximum, iar punctul în care compusul se descompune se numește punct de topire incongruentă sau punct peritectic.

d) Uneori componenții se amestecă în orice proporție, atât în faza lichidă cât și în cea solidă, formând deci soluții solide, care, în cazul în care sunt cristaline, sunt denumite cristale mixte. Astfel de comportare se realizează pentru componenții izomorfi, care se aseamănă, atât din punct de vedere chimic, cât și în privința parametrilor rețelei cristaline. Pentru unele sisteme temperatura de topire și de solidificare variază monoton cu compoziția, iar pentru altele aceasta variază prezintă maxime și minime. Forma acestor diagrame este aceeași cu cea întâlnită la diagramele care prezintă două lichide născute (figurile 163 și 164).

Trasarea diagramelor de echilibru solid-lichid pentru un sistem dat presupune măsurarea temperaturii de topire sau de solidificare a unor amestecuri de compoziții cunoscute. Aceasta se poate realiza experimentat prin a) determinarea punctelor de topire sau înregistrarea temperaturii de apariție a primelor cristale și de dispariție a ultimelor pentru, de lichid la răcirea lichidului b) analiza termică (metoda curbelor de răcire).

Stadiul echilibrelor de fază solid-lichid are o importanță practică deosebită în metalurgie, în obținerea substanțelor extrapure

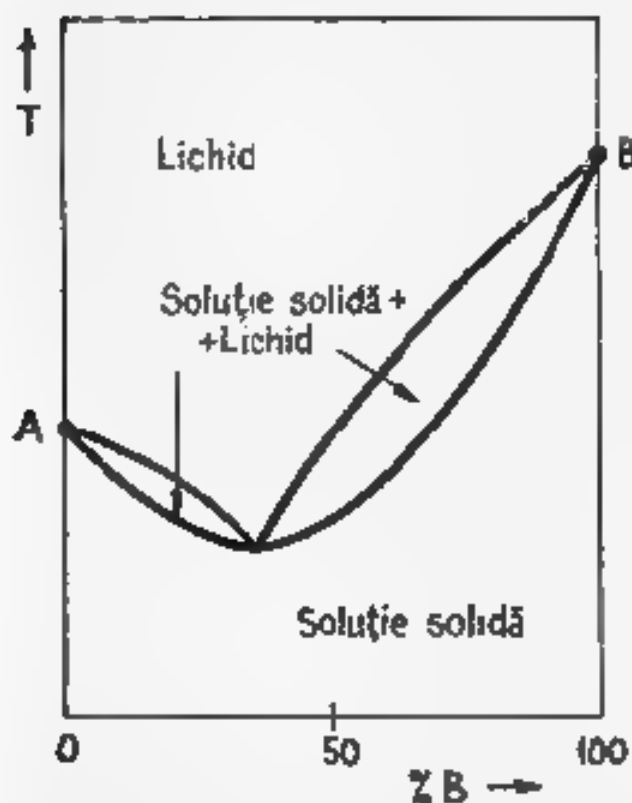


Fig. 163 Soluția solidă cu punct de topire minim

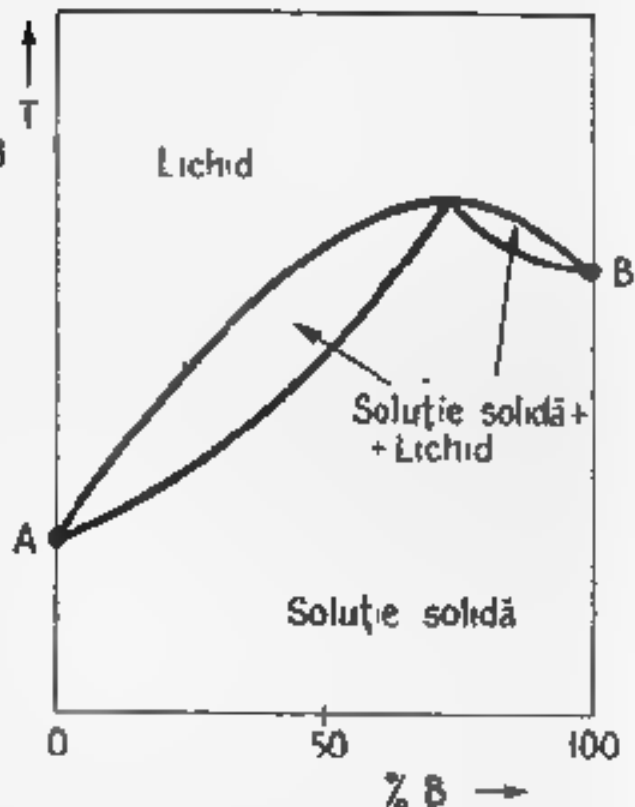


Fig. 164 Soluț. solide cu punct de topire maxim

(prin utilizarea metodei topirii zonale), în obținerea amestecurilor ușor fuzibile etc.

#### B 4.2 Echilibrul soluție diluată - solvent solid. Crioscopia. Principiul și posibilitățile de utilizare a metodei crioscopice

Studiul acestui tip de echilibru are implicații practice deosebite, permițând determinarea masei molare, a coeficientului osmotic, a coeficienților de activitate, a gradului de asociere și disociere. Temperatura de solidificare a unei soluții diluate cu component dizolvat nevolatil este mai scăzută decât cea a solventului pur corespunzător, aceasta derivând direct din faptul că presiunea de vapor a unei asemenea soluții este mai mică decât cea a solventului pur. Scăderea temperatur. de congelare a soluției - denivelarea crioscopica - are la bază realizarea echilibrului bifazic soluție diluată - solvent pur solid. În acest caz solventul și componentul dizolvat nu sunt substanțe izomorfe, adică nu formează cristale mixte în procesul de solidificare.

Pentru tratarea termodinamică a acestui echilibru se pornește de la «izocora» de reacție van't Hoff în forma:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta H_{\text{top},1}^0}{RT^2} \quad (1.191)$$

unde  $K$  — constanta de echilibru în acest sistem;  $\Delta H_{\text{top},1}^0$  — căldura latentă de topire a solventului;  $T$  — temperatura de congelare a soluției. Având în vedere că în faza solidă se află numai solvent, rezultă că pentru sisteme ideale

$$K = X_1 \cdot X_2 / 1 \quad (1.192)$$

Pentru soluții diluate  $X_2 \ll X_1$  și deci  $\ln K \approx \ln X_1$ , astfel încât relația (1.191) se poate rescrie astfel

$$(\partial \ln X_1 / \partial T)_P = \Delta H_{\text{top},1}^0 / RT^2 \quad (1.193)$$

Separând variabilele și integrând, rezultă:

$$\ln X_1 = -\Delta H_{\text{top},1}^0 / RT + C \quad (1.194)$$

Pentru  $X_1 = 1$  (solvent pur),  $T = T_{s,1}$  (temperatura de congelare a solventului pur) și deci  $C = \Delta H_{\text{top},1}^0 / RT_{s,1}$ . Înlocuind valoarea constantei de integrare, se obține:

$$\ln X_1 = (\Delta H_{\text{top},1}^0 / R) \{ (1/T_{s,1}) - (1/T) \} \quad (1.195)$$

Din relația (1.195) se vede că temperatura de congelare a soluției este mai coborâtă decât cea a solventului pur.

Dacă se notează  $(T_{s,1} - T) = \theta_c = \Delta T_c$ , scăderea crioscopică a temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur, și se are în vedere că  $T_{s,1} \approx T$ , astfel încât  $T_{s,1} \cdot T = T_{s,1}^2$ , vom avea:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H_{\text{top},1}^0}{RT_{s,1}^2} \theta_c, \quad \theta_c = -\frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \ln X_1 \quad (1.196)$$

Pentru o soluție neideală ecuația (1.196) va conține și coeficientul de activitate  $\gamma_1$ , adică:

$$\ln (\gamma_1 X_1) = -\frac{\Delta H_{\text{top},1}^0}{RT_{s,1}^2} \theta_c, \quad \theta_c = -\frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \ln (\gamma_1 X_1) \quad (1.197)$$

Cum:

$$\ln (\gamma_1 X_1) = \Phi \ln X_1 \quad (1.198)$$

ecuația (1.197) se rescrie astfel:

$$\theta_c = -\Phi \frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \ln X_1 \quad (1.199)$$

unde  $\Phi$  este coeficientul osmotic

Pentru o soluție diluată  $X_2 \ll X_1$ ,  $\ln X_1 = \ln (1 - X_2)$  și deoarece  $X_2 \ll 1$ , la dezvoltarea în serie a  $\ln (1 - X_2)$ , reținând doar primul termen, rezultă că  $\ln X_1 \approx -X_2$  și relația (1.196) devine în acest

$$X_2 = \frac{\Delta H_{\text{top. 1}}^0}{RT_{s, 1}^2} \theta_c \text{ sau } \theta_c = \frac{RT_{s, 1}^2}{\Delta H_{\text{top. 1}}^0} X_2 = k'_c X_2 \quad (1200)$$

unde

$$k'_c = RT_{s, 1}^2 / \Delta H_{\text{top. 1}}^0 \quad (1201)$$

este o constantă specifică solvenului, numită constantă crioscopică. Dar pentru o soluție diluată,

$$X_2 \approx n_2/n_1 = g_2 \cdot M_1 / g_1 \cdot m_2$$

astfel încât relația (1200) se poate scrie sub formă:

$$\theta_c = (RT_{s, 1}^2 / \Delta H_{\text{top. 1}}^0) \cdot (g_2 \cdot M_1 / g_1 \cdot M_2)$$

sau

$$\theta_c = \left( \frac{RT_{s, 1}^2 M_1}{\Delta H_{\text{top. 1}}^0 \cdot 1000} \right) \cdot \left( \frac{1000 g_2}{M_2 \cdot g_1} \right) \text{ și } \Delta t_2 = \frac{1000 k_c g_2}{g_1 \cdot \theta_c} \quad (1202)$$

Raportul:

$$RT_{s, 1}^2 M_1 \Delta H_{\text{top. 1}}^0 \cdot 1000 = k_c \quad (1203)$$

depinde doar de natura solventului și se numește constantă crioscopică molară. În ecuația (1202) primul raport reprezintă deci constanta crioscopică molară, iar al doilea raport molalitatea soluției  $m$ , astfel încât:

$$\theta_c = k_c \cdot 1000 g_2 / M_2 \cdot g_1 = k_c \cdot m \quad (1204)$$

Din această ultimă ecuație se poate găsi semnificația fizică a constantei crioscopice molale  $k_c$  «scăderea temperaturii de congelare a unei soluții 1 molal față de punctul de congelare a solventului pur». Valoarea constantei crioscopice depinde numai de natura solventului, fiind specifică unui solvent dat. În tabelul (19) se dau câteva valori pentru constanta crioscopică. Remarcăm că valorile

**Tabelul 19** Valori ale constantei crioscopice a unor solvenți uzuali

Solvenți	Constanta crioscopică molară $k_c$ grad molar
Apă	1,86
Benzen	5,08
Fenol	6,9
Naftalină	6,9
Camfor	37,7
Acetate	3,75
Ciclohexanol	41,6

$k_c$  variază mult de la un solvent la altul, unul aproximativ zece ori mai mare decât celălalt. Pentru camfor și ciclohexanol, datorită constantei sale crioscopice mari, se folosește ca solvent în determinări de mase molare prin metoda crioscopică Rast. Constanta crioscopică este o funcție de entropia de topire care variază de la o substanță la alta, iar moleculele sferice cum ar fi camfor și ciclohexanolul, a căror entropie de topire este mică, au constante crioscopice mari. Valoarea constantei crioscopice este mult mai mare decât valoarea constantei ebullioscopice a

aceluiași solvent, ceea ce conduce la o precizie mult mai mare a metodei crioscopice, în comparație cu metoda ebullioscopică și deci la o utilizare mult mai mare în practică a acestei metode.

Pentru o soluție neideală dinuată ecuația (I 199) se poate scrie egalând în  $X_1$  cu  $-X_2$ , adică:

$$\theta_c = \Phi \frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \cdot X_2 \quad (\text{I } 205)$$

și, înlocuind  $X_2$  cu molalitatea pentru soluția dată ( $m = 1000 X_2 / M_1$ ), se obține:

$$\theta_c = \Phi \left( \frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \right) \cdot \left( \frac{M_1 m}{1000} \right) = \Phi \cdot k_c \cdot m \quad (\text{I } 206)$$

Din compararea ecuațiilor (I 204) și (I 206), se observă că:

$$\Phi = \theta_c / \theta_c^{\text{id}} = \theta_c / k_c \cdot m \quad (\text{I } 207)$$

adică coeficientul osmotic se poate calcula determinând experimental  $\theta_c$  pentru soluția dată și cunoscând  $\theta_c^{\text{id}}$ , în ipoteza că soluția se comportă ideal.

Dar între  $\Phi$  și  $\gamma_1$  există relația (I 198) astfel încât, dacă se determină valoarea coeficientului  $\Phi$  din măsurători crioscopice pentru o soluție dată, se poate calcula apoi valoarea coeficientului de activitate al solventului în soluția dată. Se poate demonstra că între  $\Phi$  și  $\gamma_2$  există relația:

$$\ln \gamma_2 = (\Phi - 1) + \int_0^m \frac{(\Phi - 1)}{m} dm \quad (\text{I } 208)$$

astfel încât, dacă se cunoaște valoarea  $\Phi$  pentru soluția dată, se calculează coeficientul de activitate al substanței dizolvate  $\gamma_2$ . Integrala din ecuația (I 208) se rezolvă grafic în coordonatele  $\frac{(\Phi - 1)}{m} - m$ .

## Lucrarea 6

### Determinarea masei molare a unui neelectrolit din măsurători crioscopice

Masa molară a unei substanțe — parametrul fundamental pentru caracterizarea unei substanțe — poate fi determinată din măsurători crioscopice care se referă la determinarea scăderii temperaturii de congelare a unei soluții, față de temperatura de congelare a solventului pur  $\theta_c$  (vezi ecuația (I 202)). Constanta crioscopică  $k_c$ , specifică solventului dat, este tabelată, valoarea sa putând fi ob-

(pută să se determine crioscopice, cu utilizarea unei substanțe etalon. Astfel, din (I 202) rezultă:

$$k_c = \frac{g \cdot \theta_c \cdot M_2^{\text{et}}}{1000 \cdot g_s} \quad (\text{I } 209)$$

adică constanta crioscopică molară a solventului dat se poate obține măsurând denivelarea crioscopică  $\theta_c$  pentru o soluție care conține  $g_s$  grame de substanță etalon (cu masa molară  $M_2^{\text{et}}$ ) în  $g$  grame solvent.

Dispozitivul experimental utilizat pentru determinarea masei molare prin această metodă este crioscop Beckmann, cu schița redata în figura 165. În eprubeta  $E$ , prevăzută cu o ramificație laterală  $S$  pentru încălzirea substanței de cercetat, se introduce inițial o cantitate  $g_s$  de solvent pur, cărui  $i$  se determină temperatura de solidificare  $T_{s,i}$ . Pentru aceasta, în lichidul din eprubeta  $E$  se introduce un senzor de temperatură  $T$  (termometru Beckmann sau termistor), ținându-l în poziție realizându-se cu ajutorul unei ventuze  $M$  acționată de un electromagnet  $M$ . Eprubeta  $F$  servește ca menajonizant pentru răcirea unor solutii necontrolate de caldura între sistemul de cercetat și amestecul răcoros introdus în vasul  $G$  (visc. De Vries sau un alt viscosimetru de mediu exterior). Acestul factor constă din gheață și sare, în cazul utilizării apei ca solvent.

Valoarea  $T_{s,i}$  se citește în momentul în care se realizează echilibrul soluției între solvent pur și soluție, semnalat prin menținerea constantă a valorii temperaturii. De menționat însă că, uneori, la răcirea solventului, temperatura poate să coboare sub temperatura de congelare a solventului pur, având loc deci o subrăcire, iar cristalizarea începe abia la această temperatură. La cristalizare

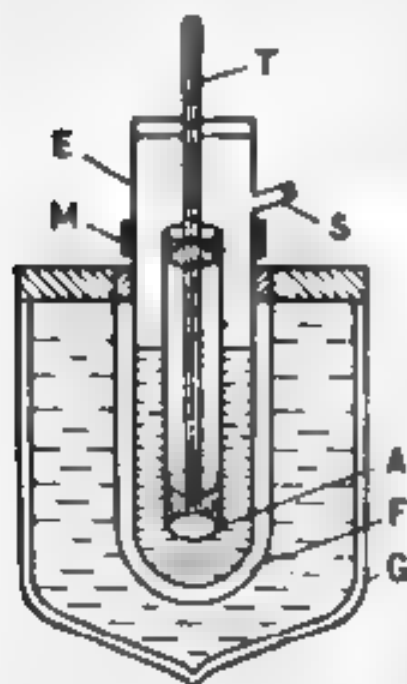


Fig. 165. Schița unui crioscop Beckmann.

se degajă o cantitate de căldură — căldura de cristalizare —, pe baza căreia temperatura crește până la atingerea unei valori  $T_{s,i}$ , care se menține constantă pentru un timp dat. Se scoate apoi eprubeta  $E$  și se topesc cristalele formate, după care se repetă determinarea valorii temperaturii de congelare a solventului pur, operația efectuându-se de 3—4 ori.

Pentru determinarea temperaturii de congelare a unei soluții, de o concentrație cunoscută, se introduce, prin ramificația  $S$ , substanța etalon sub forma unei pastile cântărite în prealabil (cu masa  $g$ ). Când temperatura se stabilizează, se notează valoarea temperaturii de congelare a soluției  $T$ , determinarea repetându-se de câteva ori. Se obține valoarea  $\theta_c$  și, ca urmare, se poate calcula



valoarea constantei crioscopice a solventului utilizat (ecuația (1204)). Dacă solventul este apă, atunci ca substanță etalon se poate utiliza ureea. Determinările se repetă pentru soluții de concentrații mai mari, obținute prin adăugarea unor noi cantități de substanță etalon. Se procedează la medierea valorilor  $k_c$  obținute pentru diverse determinări. Valoarea  $k_c$  se poate obține și pe cale grafică, ca panta dreptei trasate în coordonatele  $\theta_c - m$ , dată fiind relația de dependență liniară  $\theta_c - k_c \cdot m$  (ecuația (1204)).

Se realizează apoi determinări crioscopice pentru substanța a cărei masă molară  $M_2$  este necunoscută (de exemplu glucoză). Procedul experimental urmând cursul expus pentru substanța etalon. Valoarea  $M_2$  necunoscută se calculează cu ecuația (1202), cunoscând  $k_c$  din determinarea anterioară. De menționat că ecuațiile prezentate mai sus se pot utiliza doar pentru substanțe care nu asociază și nu disociază în solventul dat.

**Notă 1.** Pentru substanțe cu mase molare mai mici (de ordinul centilor și 10–100 g/mol) variația de temperatură  $\Delta\theta$  devine prea mică pentru a măsoara cu încredere cu termometrul Beckman. Astfel se folosește în loc de acesta un senzor mai sensibil. Un aparat comercial prevăzută cu un asemenea sistem este crioscopul KNAUER. Cernămură prezintă o defecțiune și anume că temperatura se zădărește prin efect Peltier și un sistem electric de răcire și încălzire menține temperatura de congelare a soluției.

**2.** Pentru determinări crioscopice de mare precizie necesare în cazul unor lucrări se recomandă utilizarea cu încredere a metodei de măsurare a  $\Delta\theta$ .

**3.** O variație sporadică a metodei este metoda microcrioscopică Rast care va fi discutată într-o altă lucrare.

## Lucrarea 7

### Determinarea masei molare

#### prin metoda microcrioscopică Metoda Rast

În lucrarea anterioară s-a arătat că măsurătorile crioscopice conduc la determinarea masei molare a substanței dizolvate, dacă se cunoaște constanta crioscopică a solventului utilizat  $k_c$ . Dacă solventul are constantă crioscopică mare (de exemplu camforul are  $k_c = 37,7$  grad/molal<sup>3</sup>), atunci depresivitatea crioscopică a unei soluții de molalitate  $m$  conform ecuației (1204), este mare, de ordinul câtorva grade, încât se poate măsura cu un termometru cu precizie de grad sau zeceime de grad. Această proprietate a stat la baza elaborării unei metode simple, aproximative, de determinare a masei molare a substanțelor organice solubile în camfor.

Metoda constă în realizarea unui amestec, alcătuit dintr-o parte substanța de studiat și aproximativ zece părți de camfor și determinarea punctului de topire al acestuia. Masa molară a substanței cercetate  $M_2$  se va calcula cu ecuația (1202), în care  $g_1$  și  $g_2$  reprezintă masele camforului și ale substanței cercetate.

Cantitățile de substanță necesare sunt foarte mici și de aceea metoda poartă denumirea de metoda microcrioscopică de determi-

nare a masei molare, cunoscută și sub numele de metoda Rast

Aparatura utilizată în acest caz nu mai este crioscopul Beckmann, ci în cazul soluțiilor lichide diluate, ci un microscop cu masă de încălzire Böttius sau un aparat simplu de sticlă pentru determinarea punctelor de topire. În locul termometrului Beckmann se utilizează un termometru obișnuit. Deoarece valoarea constantei crioscopice a unui solvent dat variază foarte mult cu condițiile experimentale, se recomandă determinarea sa experimentală, folosind un compus cu masă molară cunoscută (de exemplu naftalină dacă solventul este camforul). Microscopul Böttius și metoda de lucru vor fi expuse în cadrul unui experiment privind echilibrul solid—lichid.

## Lucrarea 8

### Crioscopie la soluții de electroliți

În cazul în care substanța dizolvată disociază în solventul dat, valoarea proprietății coligative măsurate experimental (presiunea osmotică  $\Pi$ , creșterea temperaturii de fierbere  $\theta_c$ , scăderea temperaturii de congelare  $\theta_c$ ) este mai mare decât cea calculată în premisa absenței fenomenului de disociere. Astfel

$$\Pi^{\text{exp}} > \Pi^{\text{nd}}, \theta_c^{\text{exp}} > \theta_c^{\text{nd}} \text{ și } \theta_c^{\text{exp}} > \theta_c^{\text{nd}}$$

valorile notate cu indicele nd referindu-se la cazul nedisocierii substanței dizolvate. Dacă pentru un neelectrolit scăderea crioscopică este dată de ecuația (1204), în cazul prezentei procesului de disociere a substanței dizolvate, valoarea denivelării crioscopice a unei soluții diluate de electrolit va fi

$$\theta_c^{\text{exp}} = i k_c m = i \cdot \theta_c^{\text{nd}} \quad (1210)$$

unde  $i$  este denumit coeficient van't Hoff sau factor izotonic

Masa molară obținută din măsurători crioscopice, în cazul disocierii substanței dizolvate, este o masă molară aparentă  $M_2^{\text{ap}}$ , fiind o masă molară medie a tuturor particulelor prezente în soluție (molecule nedisociate și ioni) și este mai mică decât masa molară reală a substanței date. Astfel se poate scrie

$$\theta_c^{\text{nd}} = k_c \frac{g_2/M_2}{g_1} \cdot 1000 \text{ și } \theta_c^{\text{exp}} = k_c \frac{g_2/M_2^{\text{ap}}}{g_1} \cdot 1000 \quad (1211)$$

și având în vedere ecuația anterioară, rezultă:

$$i = \theta_c^{\text{exp}} / \theta_c^{\text{nd}} = M_2 / M_2^{\text{ap}} \quad (1212)$$

S-a constatat că, în soluții apoase de electroliți, pe măsură ce concentrația tinde spre zero, coeficientul van't Hoff tinde să ia valori întregi limită, egale cu numărul de ioni  $v$  în care disociază substanța dată.

pentru electroliți binari ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ )  $\lim_{c \rightarrow 0} i = 2$

pentru electroliți ternari ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )  $\lim_{c \rightarrow 0} i = 3$

Variația factorului  $i$  cu concentrația se datorează, în cazul electroliților slabi, modificării gradului de disociere  $\alpha$  cu diluția. La electroliți tari, care, practic, sunt disociați complet chiar la concentrații mari, variația factorului  $i$  cu concentrația este atribuită interacțiunilor electrostatice dintre ioni.

Între factorul van't Hoff și gradul de disociere  $\alpha$  se poate deduce o relație simplă, pornind de la ecuația de definiție a celor două mărimi. Astfel, factorul  $i$  reprezintă raportul dintre numărul total de particule existente în soluție și numărul de particule inițial prezente, iar  $\alpha$  este raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul de molecule dizolvate, aceste rapoarte ale numărului de particule putând fi exprimate și prin rapoarte ale numărului de moli corespunzători. Dacă presupunem o soluție de o molalitate  $m$ , din cei  $m$  moli prezenți în 1000 g solvent, se vor disocia doar  $\alpha m$  moli de substanță, în timp ce  $(1 - \alpha) m$  moli substanță vor rămâne nedisociați. Admițând ca, dintr-un mol de substanță se obțin  $v$  ioni, atunci în soluție se vor găsi:

$$v \cdot \alpha \cdot m + (1 - \alpha) m \quad \text{particule.}$$

Factorul van't Hoff va fi, conform definiției sale, egal cu

$$i = \frac{v \cdot \alpha \cdot m + (1 - \alpha) m}{m} = \frac{m(1 - \alpha + v \cdot \alpha)}{m} = \frac{m'}{m} \quad (1.213)$$

ceea ce exprimă faptul că soluția unui electrolit se caracterizează printr-o molalitate aparentă  $m^{\text{ap}}$  mai mare decât cea corespunzătoare substanței nedisociate  $m$ . Din ecuația de mai sus rezultă că:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad \text{sau} \quad \alpha = (i - 1)/(v - 1) \quad (1.214)$$

adică pentru un electrolit disociaat complet ( $\alpha = 1$ ) valoarea factorului van't Hoff este maximă și egală cu  $v$ , în timp ce, în absența disocierii ( $\alpha = 0$ ), valoarea lui  $i$  este unitară. Scăderea crioscopică va fi, în cazul unei disocieri totale  $dt$ , egală cu

$$\theta_c^{\text{dt}} = v \cdot k_c \cdot m \quad (1.215)$$

**1. Determinarea gradului de disociere a unui electrolit slab din măsurători crioscopice.** Măsurătorile crioscopice, în cazul unui electrolit slab, pot conduce la obținerea valorii gradului de disociere  $\alpha$  în soluția de concentrație dată. Astfel din ecuația (1.214) se obține:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{\left(\frac{\theta_c^{\text{exp}}}{k_c}\right) - 1}{(v - 1)} = \frac{(\theta_c^{\text{exp}}/k_c - m) - 1}{(v - 1)} \quad (1.216)$$

Pentru un electrolit dat, a cărei moleculă se disociază în  $v$  ioni, se masoară deci experimental scăderea crioscopică a temperaturii de congelare  $\theta_c^{\text{exp}}$ , utilizând o soluție de molalitate  $m$  și cunos-

când constanta crioscopică a solventului dat  $k_c$ , se calculează gradul de disociere  $\alpha$

Experimental se va analiza crioscopic un electrolit slab, de exemplu acidul succinic, solventul utilizat fiind apa. Se va proceda la măsurarea denivelării crioscopice  $\theta_c^{\text{exp}}$ , determinând temperatura de congelare a apei pure și a unei soluții apoase de acid succinic de molaritate cunoscută, obținută prin dizolvarea unei mase  $g_2$  de acid succinic într-o masă de apă egală cu  $g_1$ . Determinările se vor repeta de 3-4 ori pentru solvent și soluție, topind cristalele formate (prin scoaterea fiolei cu soluție din amestecul răcor și încălzirea sa), după care se răcește controlat. Aparatura și metoda de lucru au fost descrise în paragraful anterior. Măsurătorile se vor efectua la mai multe concentrații, adăugând noi cantități de acid succinic peste soluția anterior obținută.

Rezultatele experimentale se prezintă într-un tabel de forma redată mai jos. Valorile gradului de disociere  $\alpha$  calculate cu ecuația (1216) pentru diverse soluții vor scădea o dată cu creșterea concentrației soluției.

Nr. det.	$m$	$T_{s,1}$	$T$	$\theta_c^{\text{exp}}$	$\theta_c^{\text{nd}} = k_c \cdot m$	$i$	$\alpha$	Observații
1								
2								

Notă. Cnoscând valoarea gradului de disociere  $\alpha$ , se poate calcula constanta de echilibru a reacției de disociere.

**2. Determinarea factorului osmotic pentru un electrolit tare din măsurători crioscopice.** Un electrolit tare este, practic, total disociat chiar la concentrații relativ mari, ceea ce ar corespunde valorilor unui grad de disociere  $\alpha=1$  și, respectiv,  $i=v$  (vezi ecuația (1214)). Valoarea denivelării crioscopice care ar corespunde disocierii totale  $\theta_c^{\text{dt}}$  este dată de ecuația (1215). Dar, din cauza interacțiunilor electrostatice dintre particulele încărcate electric din soluția electrolitului, valoarea lui  $i$  apare ca fiind mai mică decât  $v$  și, experimental se măsoară o denivelare crioscopică  $\theta_c^{\text{exp}}$  mai mică decât cea calculată în ipoteza unei disocieri complete. Raportul celor două valori, denumit factor osmotic al unui electrolit tare  $\varphi$ , este utilizat pentru caracterizarea abaterii comportării soluției date de la comportarea ideală (comportarea soluției în absența interacțiunilor când  $i=v$ ), și, conform ecuațiilor (1210) și (1215), va fi

$$\varphi = \frac{\theta_c^{\text{exp}}}{\theta_c^{\text{dt}}} = \frac{\theta_c^{\text{exp}}}{v \cdot k_c \cdot m} = \frac{i \cdot k_c \cdot m}{v \cdot k_c \cdot m} = \frac{i}{v} \quad (1217)$$

Valoarea factorului osmotic  $\phi$  definit de ecuația (1.217) este deci subunitară și este cu atât mai depărtată de valoarea unitară, cu cât abaterea este mai pronunțată.

Se va analiza experimental un electrolit tare (de exemplu NaCl sau KCl), utilizând pentru determinări un crioscop Beckmann, descris mai înainte la determinarea masei molare a unui neoelectrolit. Se determină temperatura de congelare a apei  $T_{s,1}$  și temperaturile de congelare ale unor soluții de NaCl în apă de diverse molarități  $m$ , notate cu  $T$ , și se calculează denivelările crioscopice  $\theta_c^{\text{exp}}$ .

Cunoscând valoarea constantei crioscopice a apei  $k_c$  și faptul că, în cazul dat,  $v=2$ , se pot calcula valorile factorului osmotic  $\phi$  pentru soluții de diverse concentrații.

Se vor interpreta rezultatele experimentale obținute pentru  $\phi$  la soluții de diverse concentrații.

Rezultatele experimentale se pot sistematiza ca în tabelul de mai jos

Nr. det.	$m$	$T_{s,1}$	$T$	$\theta_c^{\text{exp}}$	$\theta_c^{\text{calc}} = v \cdot k_c \cdot m$	$\phi$	Observații
1							

## Lucrarea 9

### Determinarea coeficientului osmotic și a coeficienților de activitate din măsurători crioscopice

În paragraful B 421 s-a arătat că, din măsurători crioscopice la soluții de neoelectrolit, se pot calcula coeficientul osmotic  $\Phi$  al solventului precum și activitățile  $a_1$  și  $a_2$  și coeficienți de activitate  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  ai solventului și substanței dizolvate, obținând informații asupra mărimii abaterii soluției date de la comportarea ideală.

Pentru realizarea practică a determinării, se pot utiliza un crioscop Beckmann și metoda de lucru descrisă la experiențele crioscopice prezentate mai sus. Se poate recurge însă și la realizarea echilibrului lichid-solid în modul descris în cele ce urmează.

Aparatul utilizat (prezentat în figura 1.66) este un crioscop Beckmann modificat și constă dintr-un vas Dewar, cu capac cât mai etanș pentru izolarea termică în care se introduce soluția de studiat, un agitator și un termometru Beckmann (sau un termistor).

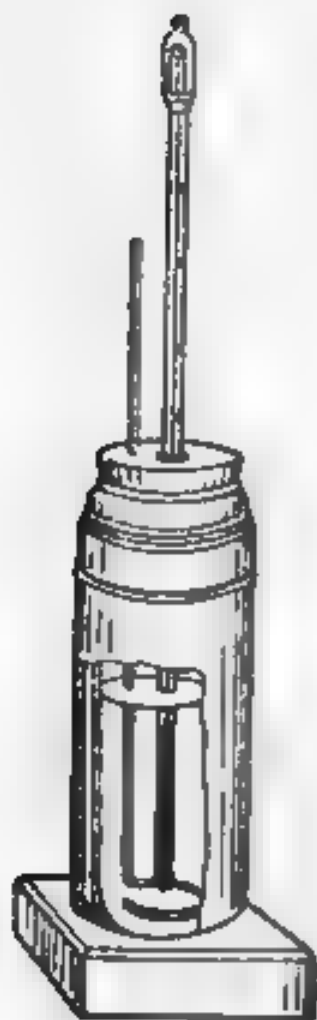


Fig. 166 Crioscop pentru determinarea coeficienților de activitate

Termometrul Beckmann se potrivește în așa fel încât pentru solvent mercurul să se găsească la partea superioară a scarii. Utilizarea unui termistor diminuează mult câmbul de caldura cu mediul exterior și permite realizarea rapidă a echilibrului termic al sistemului. În vasul Dewar se introduce apă distilată și o cantitate echivalentă de gheață, sub forma mărunțită, astfel încât să se poată realiza o agitare eficientă a sistemului. Gheața utilizată trebuie să fie obținută din apă distilată, în caz contrar observându-se o scădere lentă cu timpul a punctului de congelare, din cauza prezenței impurităților.

Amestecul de apă și gheață este agitat puternic și, după realizarea echilibrului corespunzător, temperatura rămâne constantă, moment în care se notează indicația termometrului,  $T_{\text{sol}}$ . Se scoale apoi apa din vas și se înlocuiește cu o soluție 3 molar de alcool n-propilic. Soluția și gheața sunt agitate puternic, până se ajunge la o temperatură constantă, când se notează temperatura  $T$  și se scoate o probă cu o pipetă (5-10 ml). Operația de extragere a probei din sistem trebuie să se facă rapid pentru a provoca deviații minime în echilibrul termic al sistemului. Mărima volumului probei este condiționată de metoda utilizată pentru de-

terminarea concentrației soluției date. După scoaterea probei de soluție, se reia agitarea ei și se citește temperatura a doua oară, când valoarea sa nu trebuie să varieze mai mult de  $0,01^\circ\text{C}$ . Pentru calcule se deduce media celor două determinări.

Se procedează similar pentru soluții din ce în ce mai diluate (2,5; 2,0; 1,5; 1,0, 0,5 molar), obținute prin adăugarea unei cantități adecvate de gheață. Se iau probe din fiecare soluție, astfel încât se obțin determinări la șase concentrații diferite.

Concentrațiile soluțiilor corespunzătoare diferitelor temperaturi de echilibru  $T$  se determină prin: a) metoda măsurării exacte a densității sau b) măsurători interferometrice.

a) Pentru utilizarea densității în vederea determinării concentrației, se construiește graficul de etalonare densitate  $\rho$  - molalitate  $m$ , măsurând (prin metoda picnometrică) densitățile unor soluții de molalitate cunoscută. Din acest grafic se vor citi apoi, pentru diversele soluții extrase, a căror densitate s-a măsurat experimental, valorile corespunzătoare ale molalităților. Precizia necesară în determinarea densității este de ordinul  $2 \cdot 10^{-4}$  g/ml. Valorile densi-

tăți se corectează pentru temperatura la care s-a construit curba de etalonare.

b) Pentru măsurătorile interferometrice se folosește un interferometru (de exemplu Zeiss Jena) în una dintre culele interferometrului, se pune solvent pur, iar în cea altă cuvă se pune soluție de concentrație cunoscută. Se citesc diviziunile care corespund adăucerii la suprapunere a celor două franje de interferență. Se procedează similar pentru încă cinci concentrații (molalități) cunoscute și se trasează un grafic de etalonare diviziuni interferometru/molalitate. Măsurând numărul de diviziuni pentru care se obține suprapunerea franjelor de interferență la soluțiile extrase din vas, din graficul de etalonare, se deduce molalitatea acestor soluții. Valorile molalităților astfel obținute se trec în tabelul de date, alături de valorile depresimilor crioscopice  $\theta_c$ .

Cunoscând valorile  $m$  și  $\theta_c$ , precum și constanta crioscopică a apei  $k_c$ , se poate calcula, cu ecuația (I 207), coeficientul osmotic  $\Phi$  în soluțiile de diverse molalități  $m$ . Știind că  $\ln(X_1 \gamma_1) = \Phi \ln X_1$  (vezi ecuația (I 198), rezultată din definirea potențialului chimic al solventului în funcție de  $\gamma_1$  sau  $\Phi$ ), se poate scrie:

$$(\Phi - 1) = \ln \gamma_1 / \ln X_1 \text{ sau } \ln \gamma_1 = (\Phi - 1) \ln X_1 \quad (\text{I 218})$$

Dar, pentru soluții diluate

$$\ln X_1 \cong -X_2 = -m \cdot M_1 / 1000$$

astfel încât

$$\ln \gamma_1 = -(\Phi - 1) m \cdot M_1 / 1000 \quad (\text{I 219})$$

Ecuația (I.219) va permite calculul coeficientului de activitate al solventului  $\gamma_1$  în soluții de diverse molalități  $m$ .

Nr. det.	$T_{s,1}$	$T$	$\theta_c$	$\Phi$ (sau diviziuni interferometru)	$m$	$\Phi$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1								
2								
.								

Dacă determinările crioscopice sunt suficient de exacte, se poate calcula și coeficientul de activitate al substanței dizolvate  $\gamma_2$ , conform ecuației (I 208). Pentru aceasta se reprezintă grafic  $(\Phi - 1)/m$  în funcție de  $m$  și se obține pe această grafică valoarea integralei, măsurând aria de sub curbă cuprinsă între molalitatea zero și valoarea sa în soluția dată.

## Lucrarea 10

### Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate

Un tip de echilibru dintre cele mai întâlnite în practică este cel al unei soluții saturate care se află în contact cu substanța solidă aflată în exces, denumit echilibru de solubilitate.

#### Aspecte teoretice

Procesul de dizolvare a unei sări în apă poate fi redat prin ecuația  $M \cdot X + n \cdot H_2O = M \cdot X \cdot n \cdot H_2O$  și este însoțit de un efect termic care reprezintă tocmai entalpia de dizolvare. Acest proces este caracterizat prin atingerea unei stări de echilibru, când concentrația soluției atinge saturația. Constanta de echilibru a acestui proces este însăși concentrația de saturație, adică solubilitatea. Solubilitatea se exprimă, obișnuit, în grame de substanță dizolvată în 100 grame de solvent sau, mai riguros, în concentrații molale  $m$ , adică în număr de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent. Solubilitatea unei substanțe depinde de natura solventului și a substanței dizolvate, de temperatura și de presiune. Pentru un anumit sistem solvent-solvit, la o presiune dată (presiunea atmosferică), se poate stabili dependența de temperatură a solubilității solutului și din aceasta se poate calcula entalpia de dizolvare a substanței date. De menționat că valoarea căldurii de dizolvare care se obține din asemenea determinări reprezintă căldura care însoțește dizolvarea unui mol de solid într-o soluție care este deja, practic, saturată. Această valoare diferă de căldura de dizolvare care însoțește obținerea unei soluții de diluție infinită  $\Delta H_{d, \infty}$ , care este, de obicei, tabelată prin cantitatea de căldură asociată trecerii de la o soluție saturată la o soluție de diluție infinită.

Este cunoscut că dependența de temperatură a constantei de echilibru  $K$  este dată explicit de ecuația van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ sau } d \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (1.220)$$

unde  $\Delta H$  — entalpia de dizolvare,  $T$  — temperatura,  $K$  — constanta de echilibru. Pentru acest echilibru se înlocuiește  $K$  prin solubilitatea  $S$  și, astfel, integrarea ecuației (1.220) conduce la:

$$\ln S = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} \right) + \text{const} \quad (1.221)$$

unde const reprezintă constanta de integrare. Dacă se consideră două valori ale temperaturii  $T_1$  și  $T_2$ , la care solubilitățile sunt egale cu  $S_1$  și  $S_2$ , atunci integrarea ecuației (1.220) între cele două limite conduce la forma:

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.222)$$



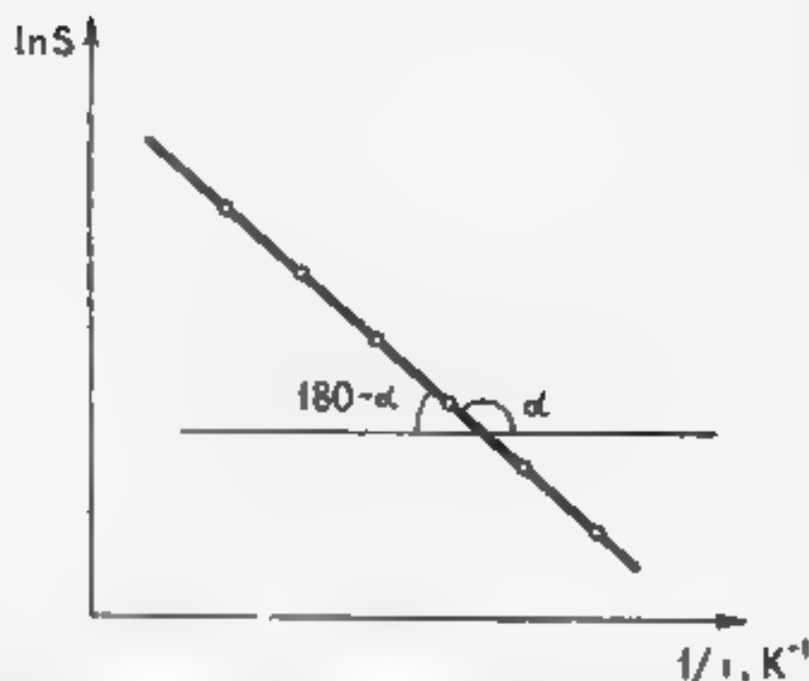


Fig. 167 Dependența solubilității de temperatură pentru un proces de dizolvare endoterm

dacă se admite că  $\Delta H$  este constantă pe intervalul de temperatură dat. Influența temperaturii asupra solubilității depinde de semnul entalpiei de dizolvare. Când dizolvarea este un proces endoterm (adică  $\Delta H > 0$ ), ecuația (1221) arată că mărirea temperaturii determină creșterea solubilității, iar dacă dizolvarea este un proces exoterm (adică  $\Delta H < 0$ ), creșterea temperaturii are o influență defavorabilă, producând micșorarea solubilității. Dacă  $\Delta H = 0$ , solubilitatea este independentă de temperatură. Conform ecuației (1221), reprezentarea grafică a  $\ln T$  în funcție de  $1/T$  va fi o dreaptă (figura 167) din a cărei pantă se determină valoarea căldurii de dizolvare  $\Delta H$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H/R$$

### Aparatul și modul de lucru

În vasul de saturație 2, în care se află soluția saturată a unei sări (de exemplu oxalat de sodiu în apă), se introduce un tub cu un filtru de sticlă 1 care servește la agitarea soluției, prin comprimarea și destinderea perei de cauciuc 5 precum și la extragerea unei probe de soluție în vasul 4. Vasul de saturație este cufundat într-o baie de termostatare 6, menținută la o temperatură constantă, citită la un termometru 3 (figura 168). În eprubeta de saturație se introduc 50 cm<sup>3</sup> apă și circa 10 g oxalat de sodiu, astfel încât pe fundul eprubetei să rămână o cantitate de sare care să asigure saturația soluției formate. În soluție se introduce tubul cu filtrul de sticlă și se agită cu ajutorul perei de cauciuc. După ce soluția a luat temperatura băii și s-a saturat la această temperatură, se comprimă mai puternic para, astfel încât, la destindere, soluția

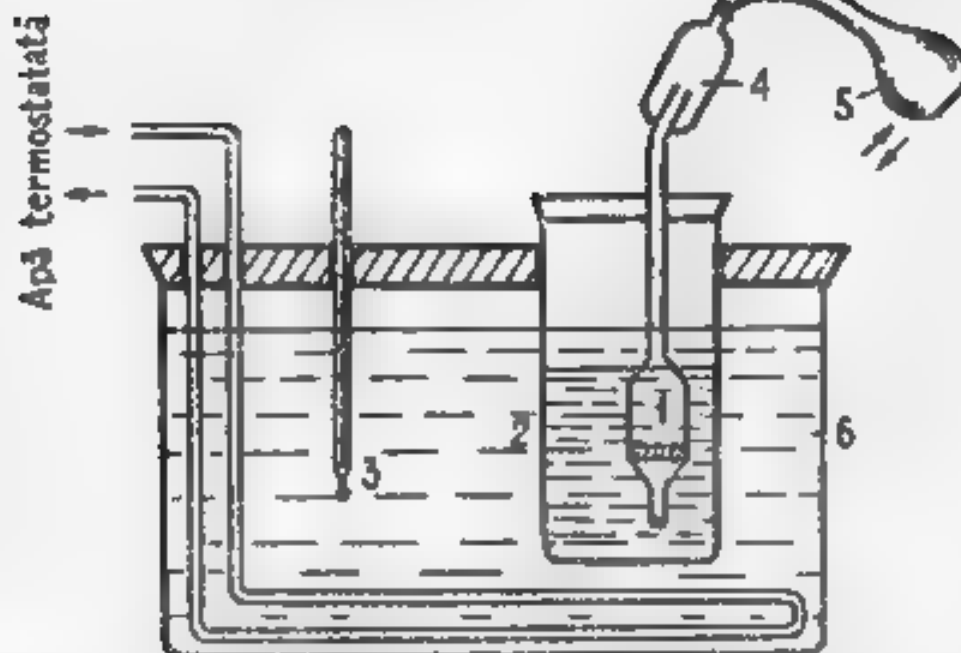


Fig. 118 Dispozitiv pentru măsurarea solubilității unei substanțe

filtrată să ajungă până la pipeta Laidolt 4, spălată, uscată și cântărită. Se conține apă din nou pară, pentru a evacua excesul de soluție și se desface partea inferioară a pipetei, după care pară se desface. Se desface legătura pipetei cu pară și se cântărește pipeta cu soluție, notându-se masa soluției  $a$ . Apoi se trece conținutul pipetei într-un pahar Lenmayer, se diluează, se acidulează cu cea 5 cm<sup>3</sup> soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și se titrează cu o soluție de KMnO<sub>4</sub> de titru cunoscut. Din volumul de KMnO<sub>4</sub> utilizat se calculează masa sării  $b$  din soluție. Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma celui prezentat mai jos, conținând determinări la mai multe temperaturi.

Nr. det.	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$a$	$b$	$S$	$\ln S$	$1/T$
1							
2							

**Notă** Determinarea concentrației de saturație  $S$  se poate face și prin citirea indicelui de refracție  $n$  al soluțiilor saturate la diverse temperaturi și utilizarea unei curbe etalon, trasată la aceeași temperatură. Pentru trasarea curbei etalon se prepară soluții de concentrații cunoscute, cărora li se determină indicii de refracție.

### Interpretarea rezultatelor

Din mărimile  $a$  și  $b$  măsurate experimental se calculează solubilitatea după formula:

$$S = 100 \cdot b / (a - b) \quad (1.223)$$

Se completează restul coloanelor din tabelul de mai sus și se re-



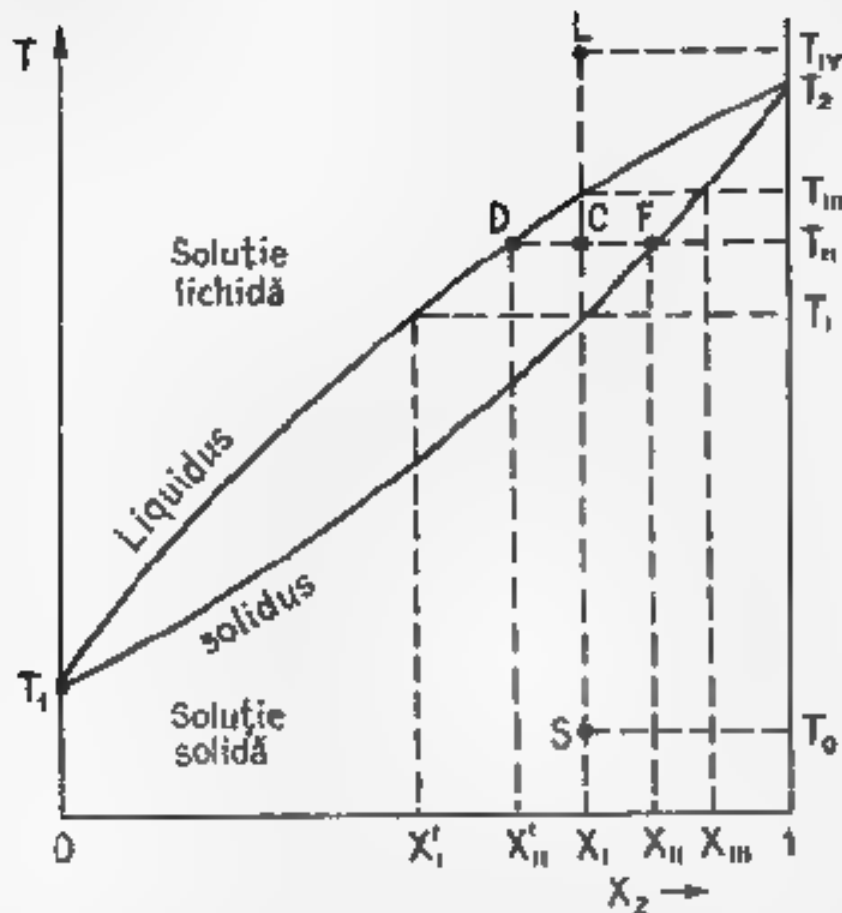


Fig. 169 Diagrama de fază a unui sistem binar care formează cristale mixte

ferioară, corespunzătoare temperaturilor inițiale de topire (sau temperaturilor finale de solidificare), denumită «Solidus»

Variația monotonă a curbelor «Solidus» (curba de topire) și «Liquidus» (curba de solidificare) denotă că temperaturile de topire ale tuturor amestecurilor se situează intermediar temperaturilor de topire ale componentilor puri  $T_1$  și  $T_2$ . Cele două curbe separă următoarele domenii:

a) domeniul de deasupra curbei «Liquidus», în care sistemul există sub forma soluției lichide,

b) domeniul de sub curba «Solidus» în care există soluția solidă;

c) domeniul cuprins între cele două curbe în care coexistă soluția lichidă (topitura) și soluția solidă (cristale mixte)

În timp ce substanțele pure au valori ale temperaturii de topire  $T_1$  și  $T_2$  bine definite, amestecurile se caracterizează printr-un domeniu de topire (solidificare), mărimea acestui domeniu depinzând de compoziția amestecului.

Dacă la încălzirea amestecului S, având compoziția  $X_I$ , se atinge temperatura  $T_I$ , acesta începe să se topească, lichidul în echilibru cu solidul caracterizându-se prin compoziția  $X'_I$ . La încălzirea acestui amestec până la  $T_{II}$ , deși compoziția globală se păstrează, lichidul și solidul în echilibru vor avea compozițiile respective  $X'_{II}$  și  $X_{II}$ , proporția lor fiind exprimată prin regula pârghiei (sau a momentelor):

$$n_s/n_l = \overline{DC}/\overline{CF}$$

unde  $n_s$  și  $n_l$  reprezintă numărul de moli aflați în fază solidă, respectiv în fază lichidă.

Dacă temperatura crește până la  $T_{III}$ , solidul dispare complet, topitura având aceeași compoziție ca a amestecului solid de la care s-a plecat. Se observă că faza solidă și cea lichidă își modifică în mod continuu compozițiile, astfel încât la orice temperatură lichidul să fie mai bogat decât solidul în componentul ușor fuzibil (în cazul dat în componentul 1). În mod cu totul analog se discută procesul invers, de răcire a amestecului lichid  $L$ , de aceeași compoziție  $X_1$ , pornind de la temperatura  $T_{IV}$ , separarea solidului începe la temperatura  $T_{III}$  și este completă la temperatura  $T_I$ . La răcirea lichidului  $L$ , de compoziție  $X$ , în prima fază se separă solidul de compoziția  $X_{III}$  mai bogat în componentul greu fuzibil 2. Acest lucru stă la baza procedurii de separare a celor doi componenți prin cristalizare fracționară, o metoda de purificare prin recristalizare fiind topirea zonală. Unele sisteme care formează soluții solide complet miscibile prezintă curbe liquidus solidus cu un minimum (exemplu  $LiCl-NaCl$ ,  $Au-Cu$ ,  $KCl-KBr$ ,  $Na_2CO_3-K_2CO_3$ ;  $Cu-Ag$ ,  $Cu-Mn$ ,  $Co-Mn$ ,  $Co-Cr$ ,  $As-Sb$ ), iar altele prezintă un maximum al temperaturii de topire (exemplu  $d$ -carvoximă- $l$ -carvoximă).

### Partea experimentală

Pentru determinarea temperaturilor de topire ale substanțelor pure (naftalină și  $\beta$ -naftol) și a amestecurilor lor de diverse compoziții, se utilizează microscopul Böttger cu masă încălzitoare. Dis-

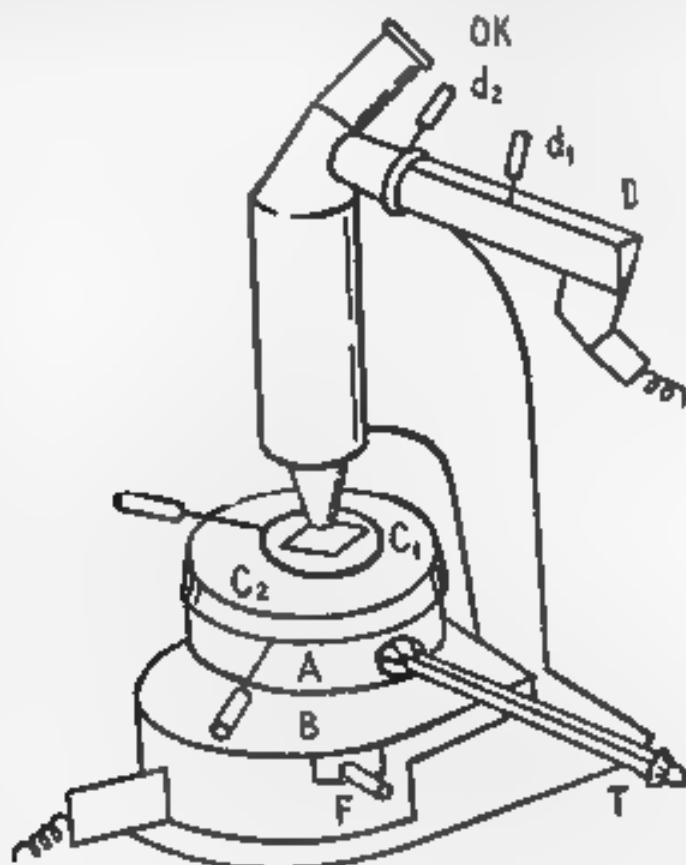


Fig. 170. Microscopul Böttger

pozitivul este compus din microscopul Bœtius propriu zis, masa de încălzire, reostatul de reglare a temperaturii, transformatorul pentru dispozitivul de iluminare și este prezentat în fig. 170. Masa de încălzire este formată dintr-un bloc metalic circular *A* încălzit electric. Cu ajutorul unui dispozitiv de ancorare această masă se fixează la portobiectivul microscopului *B* care posedă un orificiu central. O lampă microscopică de 6 V și 5 W și un condensator rezistent la încălzire, situate sub orificiu, luminează simetric câmpul vizual al microscopului. Prin intermediul unei rezistențe reglabile cu volan se asigură o creștere a temperaturii cu 4 °C pe minut, putându-se opri în apropierea punctului de topire. Un bloc de răcire, alimentat cu apă, poate grăbi răcirea la determinări în serie. Înregistrarea punctelor de răcire se efectuează cu termometre etalonate pentru diferite domenii care se introduce în lățul de protecție *T*, iar dispozitivul optic *D* atașat ocularului *OK* permite citirea gradatelor termometrului în ocularul microscopului. Două camere protectoare de caldura cu geam de sticlă și fixate cu clemele cu arc *C*<sub>1</sub> și *C*<sub>2</sub> izolează substanța de curentii de aer. Substanța de cercelat pulverizată se pune pe un suport de sticlă, se acoperă cu o lamelă microscopică și este mărită de aproximativ 100 de ori. În cazul substanțelor volatile se utilizează cuve speciale.

Aparatul se mai poate utiliza pentru determinarea indicilor de refracție ai sondelor în lumina monocromatică, obținută cu un filtru roșu *F*. Practic, în lucrarea de față, se determină la microscop punctele de topire finale și inițiale și se trasează curba de echilibru «liquidus», respectiv, «solidus», pentru sistemul izomeri n-*ul*-*ina* β-naftol, pentru 9 compoziții cunoscute și pentru substanțele pure. Se determină apoi punctul de topire al unei compoziții necunoscute care se identifiacă cu ajutorul diagramei de echilibru.

a) se pune substanța între plăcuțele de sticlă curate și se fixează clemele *C*<sub>1</sub> și *C*<sub>2</sub>;

b) se dispune termometrul paralel cu sistemul optic *D* și cu ajutorul șuruburilor *d*<sub>1</sub> și *d*<sub>2</sub> meniscul termometrului se aduce în câmpul vizual și se potrivește claritatea,

c) se deschide rezistența de încălzire care se fixează aproximativ la temperatura de topire;

d) Când se observă topirea, încălzirea se oprește, mărin d rezistența, și se înregistrează punctul inițial, respectiv final, de topire. Datele experimentale se vor prezenta într-un tabel de forma

Nr. det.	Compoziția amestecului naftalină— naftol		<i>t</i> <sub>top</sub> , °C	
	% naftol % 2	x <sub>β-naftol</sub> (%)	inițial	final
1				

unde %  $\beta$ -naftol reprezintă concentrația procentuală a  $\beta$ -naftolului în amestecul omogen dat, iar  $X_{\beta\text{-naftol}}$  este fracția molară corespunzătoare

Se vor reprezenta grafic valorile  $t_{\text{top}}$ , °C, în funcție de  $X_{\beta\text{-naftol}} = X_2$  (curbele «Solidus» și «Liquidus»), iar pe baza acestor curbe, prin măsurarea temperaturii de topire a unui amestec de compoziție necunoscută, se va determina fracția molară a  $\beta$ -naftolului în acest amestec

Nota: Trasarea diagramei de fază se poate face și utilizând metoda de analiză termică, descrisă amănunțit în următoarea lucrare

## Lucrarea 12

Diagrama de fază a unui sistem cu eutectic

Analiza termică a unui sistem care nu formează cristale mixte

### Aspecte teoretice

Dacă doi componenți ai unui sistem binar sunt total miscibili în topitură și total nemiscibili în fază solidă, diagrama de fază atestă prezența unui eutectic (figura 171). La răcirea topiturii se stabilește un echilibru între soluția lichidă și cristalele unuia dintre componenți (1 sau 2). Astfel, în cazul componentului 1 relația van't Hoff se scrie sub forma

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{\Delta H_{m, \text{top}, 1}}{RT^2} \quad (I.225)$$

unde  $K_1$  - constanta de repartiție a componentului 1 între faza lichidă și cea solidă și este egală cu raportul  $X_1^l/X_1^s$ ;  $\Delta H_{m, \text{top}, 1}$  - căldura molară latentă de topire a componentului 1. Dar deoarece cele două substanțe nu formează cristale mixte, adică faza solidă este substanța 1 în stare pură ( $X_1^s=1$ ), rezultă că  $K_1 = X_1^l$ . Astfel, după separarea variabilelor și integrarea ecuației (I.225), de la temperatura curentă  $T$  (când compoziția lichidului este  $X_1^l$ ) până la valoarea temperaturii de topire a solidului (când  $X_1^l=1$ ), se obține

$$\ln X_1^l = \frac{\Delta H_{m, \text{top}, 1}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{s, 1}} \right) \quad (I.226)$$

În cazul componentului 2 se obține similar

$$\ln X_2^l = \frac{\Delta H_{m, \text{top}, 2}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{s, 2}} \right) \quad (I.227)$$

Ecuațiile (I.226) și (I.227) sunt cunoscute sub denumirea de ecuații Schröder-van Laar pentru sisteme cu eutectic. Reprezentarea grafică corespunzătoare acestor relații este, în fapt, exprimarea dependenței  $\ln X_1^l$  și  $\ln X_2^l$  de  $1/T$  și corespunde curbelor  $T_{s, 1}/E$  și  $T_{s, 2}/E$  din figura 161. Punctul  $E$  reprezintă soluția sistemului de ecuații (I.226)

și (1227). La temperatura  $T_E$  cei doi componenți cristalizează concomitent. Exemple de sisteme cu un singur eutectic sunt: nafta—ca-pnitol, naftol—năftalină, naftalină—benzen, LiCl—KCl, CaO—MgO și altele asemenea (Pb—Ag, Cd—Sb etc.).

### Partea experimentală

Se va studia experimental sistemul binar naftalină—p-nitrofenol, pentru care se va construi o grama izobara temperatură—compoziție, utilizând metoda analizei termice (metoda curbelor de răcire). Metoda analizei termice constă în trasarea curbelor de răcire ale componentelor puri lichizi și ale amestecurilor lichide de diverse compoziții.

Pentru trasarea curbelor de răcire se încălzește mai întâi sistemul dat (component pur sau amestec), până la obținerea unei mase fluide omogene, după care se întrerupe încălzirea. Se procedează apoi la răcirea controlată a sistemului care se plasează într-un recipient care să asigure un schimb de căldură lent și uniform între sistem și mediul exterior. Se urmărește variația temperaturii sistemului în funcție de timp, prin plasarea unui termometru (sau a unui instrument indicator de temperatură) în lichidul dat, acest lucru făcându-se sub agitare lentă. Înregistrând temperatura, la intervale de timp egale, se obțin curbele de răcire pentru un sistem dat (figura 171). Curbele de răcire caracteristice componentelor puri (A și B în figura 171) exprimă o scădere regulată a temperaturii (panta constantă) până ce se atinge temperatura de solidificare a componentului  $T_A$  sau  $T_B$ , când devine orizontală. Menținerea constantă a temperaturii la solidificarea substanței se explică prin eliberarea căldurii latente de topire a compusului dat. După solidificarea completă a componentului, temperatura începe să scadă din nou cu viteză constantă.

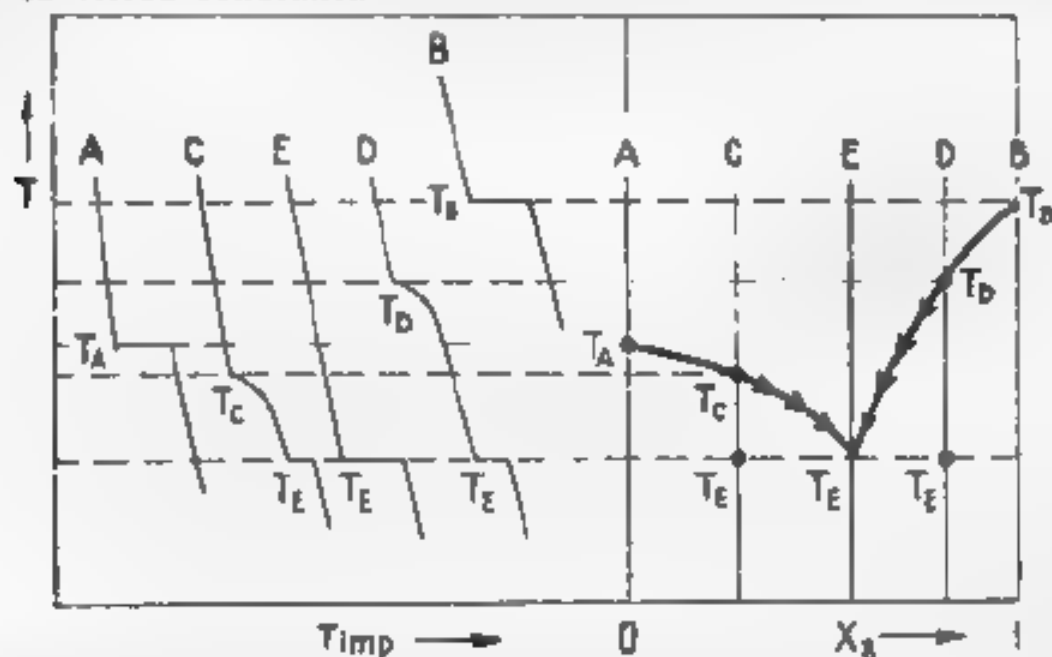


Fig. 171. Curbe de răcire și diagrama de fază pentru un sistem de doi componenți nemiscibili în faza solidă (cu un singur eutectic).



Curbele de răcire ale unor amestecuri de o compoziție dată C sau D prezintă o modalitate ce panta la temperatura  $T_e$  respectiv  $T_e = 100^\circ\text{C}$  se duce la solidificarea componentului A la în exces la  $T_e$  de compoziția eutectică. În acest caz nu se mai obține un palier orizontal (ca în cazul componentului pur), ci o scădere a temperaturii ca o consecință a mărirea, datorită faptului că pe măsură ce se separă cristalele componentului, în exces, se schimbă și compoziția topiturii și deci și temperatura de echilibru. După separarea integrală în exces la  $T_e$  de compoziția eutectică, temperatura  $T_e$  rămâne constantă, separându-se cristale din ambele componente cu o compoziție corespunzătoare amestecului eutectic. Temperatura corespunzătoare eutecticii  $T_e$  este un punct invariant la presiune constantă (ca și punctul de topire al unui component pur).

Dacă amestecul studiat are compoziția eutectică E, curba de răcire prezintă un palier orizontal la temperatura  $T_e$ , mai coborâtă decât cea a componentelor pure, compoziția amestecului eutectic rămas în topitură fiind în jurul separat cristalizat. Pentru acest caz este posibilă de amestec începând purtarea depinde de cantitatea de eutectice conținută în amestecul respectiv, deci de compoziția amestecului. Palierul maxim corespunde amestecului având compoziția eutectică, iar un palier nul la temperatura eutectică înseamnă amestecul sistemului în stare pură. Uneori sistemul se poate răci sub temperatura de solidificare, fără apariția fazei solide, fenomenul de subrăcire a lichidului, dar imediat după formarea fazei solide se deghea lichidul la temperatura de topire, ceea ce conduce la revenirea curbei la palierul corespunzător temperaturii de topire.

La baza curbelor de răcire corespunzătoare substanțelor pure și diverselor amestecuri se trasează diagrama de fază a sistemului studiat, fiind procedul prezentat în figura 171.

Experimentul se va proceda la realizarea a nouă amestecuri de răcire, pentru care se va cunoaște compoziția exactă. În primul rând se va realiza amestecul de răcire în folie de sticlă (de circa 20 mm) și se va răci pe o baie de ulei până la topirea lor completă (aproximativ  $120^\circ\text{C}$ ). Topitura se va răci apoi într-un torn pe care se va pune dintr-o baie de ulei și se va introduce într-o manta de sticlă în care se va pune un termometru cu mercur de sticlă asigurată o răcire continuă, evitându-se fenomenul de subrăcire. Pentru înregistrarea temperaturii în folia de sticlă se va introduce un termometru cu mercur de grad. Agitarea sistemului lichid se poate face magnetic introducând un magnet în lichidul dat. Citirea temperaturii se face din 10 în 15 secunde și se continuă până la  $25^\circ\text{C}$ .

Se trasează curbele de răcire pentru componentii puri și pentru amestecurile de compoziție cunoscută, reprezentând grafic variația de temperatură în funcție de timp pentru diversele amestecuri studiate. Formele acestor curbe va fi similară cu cea prezentată în figura 171, fiind specifică unui sistem care prezintă un eutectic. Pentru ca aceste curbe de răcire se trasează apoi diagrama de fază prin marcarea temperaturii la care are loc procesul de cristalizare.

(marcată prin palier la componenții puri sau prima schimbare de pantă la amestecuri) în dreptul compozițiilor corespunzătoare (vezi figura L71 care ilustrează acest procedeu). Prin unirea punctelor la care începe cristalizarea se obține curba de solidificare formată din două ramuri ( $T_A - T_E$  și  $T_B - T_E$ ) care este denumită curba «Liquidus». Prin unirea punctelor la care s-a terminat solidificarea (temperatura palierelor pentru amestecuri) se obține curba de topire (curba «Solidus»), care este, în acest caz, o dreaptă paralelă cu axa absciselor, situată la temperatura  $T_E$ .

Datele experimentale se trec într-un tabel ca cel prezentat mai jos, valorile concentrațiilor date în acest tabel nefiind însă strict obligatorii.

Nr. def.	(imp. a)	Temperatura probel. °C				
		A	10% B	20% B	90% B	B
1						
2						

Din diagrama de fază, construită pe baza datelor din tabel, se citește temperatura și compoziția eutecticului format din cele două substanțe A și B.

## Lucrarea 13

### Analiza termică a unui aliaj

Pe baza datelor de analiză termică se va trasa diagrama de echilibru în sistemul Sn — Pb, un aliaj folosit pentru lipit în industria electrotehnică. Pentru aceasta se pregătesc câteva aliaje de Sn și Pb, de compoziții cunoscute, care se pun în creuzete de porțelan și se introduc pe rând într-un cuptor (bloc metalic) încălzit electric. Creuzetul cu aliaj este prevăzut cu un capac prin care se introduce un termometru sau un termoelement pus în legătură cu un milivoltmetru. Cuptorul se conectează la sursa de curent și se încălzește până la cca 360°C, când aliajul se topește, apoi se deconectează cuptorul și se așteaptă ca temperatura să scadă, când aliajul e senzorul la temperatura din minut în minut până ce temperatura atinge 170°C.

Pentru scoaterea termometrului din amestec se reîncălzește sistemul până la topire. Creuzetul, cu amestecul lichid deja analizat, se scoate din cuptor și în locul său se introduce creuzetul cu altă probă de analizat, procedând similar cu acest nou amestec.

După analiza tuturor amestecurilor se reprezintă grafic variația temperaturii în funcție de timp (adică se trasează curbile de răcire) pentru întreaga serie de aliaje. La unul din aceste curbe de răcire se trasează diagrama de fază a aliajului Sn — Pb (vezi procedeul discutat în lucrarea anterioară). Pentru substanțele pure se pot determina experimental temperaturile de topire sau se iau din tabele: Pb — 360°C și Sn — 232°C.

### C. Sisteme cu trei componente

Pentru un sistem ternar prezent într-o singură fază  $\Phi = 1$ , conform legii fazelor a lui Gibbs, variația maximă este egală cu 4:

$$G_L = C - \Phi + 2 = 3 - 1 + 2 = 4$$

Aceste patru grade de libertate (de exemplu temperatura, presiunea și două concentrații) ar implica o reprezentare grafică în patru dimensiuni. Dacă unul dintre parametri se menține la o valoare constantă (de exemplu presiunea), atunci pentru un sistem ternar monofazic reprezentarea celorlalți parametri se poate face în spațiul tridimensional. Diagrama de fază se va reprezenta în acest caz cu a doua parte a unei prisme triunghiulare, unde concentrațiile se vor scrie pe bază, iar temperatura pe verticală. Dacă alături de presiune se menține și temperatura constantă, atunci legea fazelor se scrie:  $G_L = C - \Phi$ , care în cazul când  $\Phi = 1$ , devine  $G_L = 3 - 1 = 2$ .

Dacă în sistemul ternar, aflat la  $P$  și  $T$  constante sunt prezente două faze  $\Phi = 2$ , atunci  $G_L = 3 - 2 = 1$ , adică există un singur grad de libertate. Echilibrul de faze în sisteme ternare se reprezintă folosind sistemul de coordonate triunghiular propus de Gibbs, care va fi prezentat la o lucrare experimentală ce va fi descrisă mai jos.

Dacă o substanță este în echilibru cu două faze diferite, care sunt lichizi nemiscibili, care formează două faze diferite  $\alpha$  și  $\beta$ , atunci, dacă pentru acest sistem ternar se ia ca variabilă independentă concentrația componentului  $i$  într-unul din sovenți, valoarea corespunzătoare aceluiași component în celălalt sovenț va fi dependentă de prima valoare. Legea care exprimă acest lucru este legea de distribuție (repartiție) Nernst:

$$C_\alpha^i / C_\beta^i = K \quad (T, P) \quad (1228)$$

unde  $K = K(T, P)$  este constanta de distribuție Nernst.

Dacă din sistemul de trei lichide unele lichide sunt total miscibile, iar altele parțial miscibile, atunci în diagrama triunghiulară vor apărea zone în care se află o singură fază și zone în care există două faze. Într-un asemenea sistem ternar, ca și la sistemul binar, interesul îl are în primul rând temperatura de fierbere în funcție de concentrație.

Într-un sistem ternar există trei componente și prin urmare în sistem există o mulțime de tipuri de sisteme. Pentru reprezentarea

larc echilibrului de faze în sistemul ternar se recurge la modelul prismei triunghiulare, dar, pentru a evita dezavantajele reprezentării spațiale, se procedează la proiectarea carbelor pe planul orizontal al triunghiului compozițiilor.

## C.1 ECHILIBRUL LICHID—LICHID INTR-UN SISTEM TERNAR

### *Lucrarea 14*

#### Repartiția unei substanțe între doi solvenți nemiscibili Legea de distribuție Nernst

Lucrarea are ca scop studiul distribuției la echilibru a unui solvit între doi solvenți nemiscibili. Repartiția dintre doi solvenți se folosește pe scară largă în practică pentru a extrage anumiți componenți din amestecuri, sub denumirea de extracție cu solvenți. Astfel de experiențe dau indicații privind asocierea sau disocierea solvitului într-una din faze, despre natura ionilor complecși și constantele lor de disociere.

#### *Aspecte teoretice*

Când două faze lichide sunt în echilibru, o substanță dizolvată se va distribui între cele două faze, potrivit unui echilibru bine definit. Dacă considerăm că cei doi solvenți de contact reprezintă fazele  $\alpha$  și  $\beta$ , iar solvitul care este prezent în fiecare strat este componentul  $i$ , atunci, conform condiției generale de echilibru, între fazele unui sistem eterogen, potențialele chimice ale substanței  $i$  în cele două faze vor fi egale, adică  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ . Scriind  $\mu_i^\alpha$  și  $\mu_i^\beta$  în funcție de potențialul chimic standard  $\mu_i^\circ$  și de activitate  $a_i$ , obținem:

$$\mu_i^{\alpha,\circ}(T, P) + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{\beta,\circ}(T, P) + RT \ln a_i^\beta \quad (1.229)$$

unde  $a_i^\alpha$  și  $a_i^\beta$  — activitățile componentului  $i$  în cele două faze,  $\mu_i^{\alpha,\circ}$  și  $\mu_i^{\beta,\circ}$  — potențialele chimice standard ale componentului  $i$  în cele două faze. Relația (1.229) se poate scrie sub forma

$$\ln (a_i^\beta/a_i^\alpha) = (\mu_i^{\beta,\circ} - \mu_i^{\alpha,\circ})/RT \quad (1.230)$$

Deoarece membrul drept al ecuației (1.230) este constant, la  $T$  și  $P$  constante, se poate scrie deci:

$$a_i^\beta/a_i^\alpha = K_i(T, P) \quad (1.231)$$

atunci  $K_i(T, P)$  este constantă pentru componentul  $i$ , la o temperatură și o presiune date, nedepinzând de concentrație și se numește constantă (coeficient) de distribuție (repartiție) Nernst. Ecuația (1.231) reprezintă forma generalizată a legii de distribuție a lui Nernst și arată că raportul activităților substanței  $i$  în fazele  $\alpha$  și  $\beta$  aflate în echilibru, pentru  $T$  și  $P$  date, este constant. Activitatea unui compo-

netul și se poate scrie ca produsul dintre fracția sa molară  $X_1$  și coeficientul de activitate  $\gamma_1$ , astfel încât ecuația (1.231) devine:

$$\gamma_1^2 \cdot X_1^2 / \gamma_1^* \cdot X_1^* = K_1(T, P) \quad (1.232)$$

În soluții perfecte și cizuate ideale, constanta de distribuție se exprimă în funcție de fracție molară a componentului 1 în cei doi solvenți, deoarece  $\gamma_1^* = \gamma_1^0 = 1$ , adică,

$$K_1(T, P) = X_1^0 / X_1^* \quad (1.233)$$

La concentrații mici raportul fracțiilor molare poate fi înlocuit cu cel al concentrațiilor molare  $C_1$ , astfel încât se obține forma uzuală a legii lui Nernst pentru soluții diluate:

$$C_1^0 / C_1^* = K_1(T, P) \quad (1.234)$$

Ecuația (1.234) arată că, la  $T$  și  $P$  date, valorile concentrațiilor substanței 1 în cei doi dizolvanți nu se pot modifica independent, dacă se modifică una dintre concentrații, de exemplu  $C_1^*$ , atunci automat se modifică și cealaltă concentrație, astfel încât raportul lor să rămână totdeauna constant. Dacă una dintreaze are comportare ideală și cealaltă neideală, atunci (ecuația (1.221)) permite calcularea coeficientului de activitate în fază neideală.

În cazul fenomenelor de asocieri sau disocieri ale moleculelor substanței 1 în soluție, formula constantei de distribuție reflectă aceste fenomene. Astfel, dacă solutul se asociază molecula sa fiind formată din  $m$  meri în faza  $\beta$ , porvăt reacției  $m A \rightleftharpoons 1 B$ , se poate arăta că legea lui Nernst se scrie, în acest caz, sub forma:

$$C_1^0 / (C_1^*)^m = K \quad (1.235)$$

Dacă asocieria nu este completă, valoarea lui  $m$  calculată din ecuația (1.235) nu va fi un număr întreg și poate varia cu concentrația. Cei cini pot vici pentru studii de asociere sunt acizii carbonici, deoarece, în general, aceștia formează molecule stabile în solvenți nepolari sau în fază gazoasă, însă formează molecule simple în solvenți polari (ca de exemplu apă). Un caz interesant este cel de extractare acidului cetic, sunt foarte slab, tractate în acest fel, nu se poate fi practic neglijată.

Utilizarea legii de distribuție Nernst, se poate vedea în vol. 1, al 2-lea, în capitolul de extracție, necesare pentru a extrage o substanță cizolvabilă dintr-un solvent, utilizând un al doilea solvent, nemiscibil cu primul dar în care substanța dizolvată are o solubilitate mult mai mare (de exemplu extragerea  $I_2$  cu  $CS_2$  dintr-o soluție apoasă). Considerăm un volum  $V$  dintr-o soluție în care se află  $g$  grame de substanță pe care urmează să o extragem cu un al doilea solvent. Pe acest volum  $V$  se adaugă un volum  $V_1$  din al doilea solvent, nemiscibil cu primul solvent. După prima extracție în soluția inițială rămân doar  $g_1$  grame de substanță, restul de substanță, adică  $(g - g_1)$  grame, trecând în cealaltă fază. Cores-

punzator, concentrațiile molare în cele două faze vor fi egale cu  $g_1/V_1$ , respectiv  $(g - g_1)/V_2$ , astfel încât valoarea constantei de distribuție Nernst va fi:

$$K = \frac{g_1/V_1}{(g - g_1)/V_2} \quad (I.236)$$

Din ecuația (I.236) se poate obține explicitarea valorii  $g_1$  sub forma

$$g_1 = g \cdot KV/(KV + 1) \quad (I.237)$$

După extracția a doua, în solventul inițial vor rămâne  $g_2$  grame de substanță și analog putem scrie:

$$g_2 = g_1 \cdot KV/(KV + 1) \quad (I.238)$$

Ținând seama de valoarea  $g_1$  dată de ecuația (I.237), se obține

$$g_2 = g \cdot (KV/KV + 1)^2 \quad (I.239)$$

și analog, după  $n$  extracții repetate, rezultă forma generală:

$$g_n = g \cdot (KV/KV + 1)^n \quad (I.240)$$

care permite calculul cantității de substanță  $g_n$  rămasă în soluția inițială, după  $n$  extracții cu un solvent nemiscibil cu primul. Din ecuația (I.240) se observă că este mai convenabil să se utilizeze o cantitate mai mică de solvent  $V_2$  și să se repete operația de mai multe ori.

### Partea experimentală

Se va analiza distribuția acidului acetic între apă și eter etilic și între apă și benzen. Pentru aceasta se prepară patru soluții de acid acetic în apă de concentrații egale cu 1,00 mol/l, 0,75 mol/l, 0,50 mol/l și 0,25 mol/l. Aceste soluții se titrează pe rând, luând din fiecare câte 2 ml soluție de acid acetic, cu o soluție de NaOH care are concentrația de aproximativ 0,2 mol/l, în prezența fenolftaleinei, notând numărul de ml de NaOH utilizat pentru titrare. Se iau patru flacoane curate și uscate și se introduc în fiecare câte 20 ml soluție de acid acetic de concentrație diferită. Se adaugă apoi în fiecare flacon câte 20 ml eter etilic. Se astupă flacoanele cu dopuri și se termostatează cca 15 minute în termostat, fără a mai fi agitate până se separă fazele. Fără a scoate flacoanele din termostat, se adaugă o pipetă uscată câte 2 ml soluție apoasă de acid acetic, din fiecare flacon, care se pun în patru pahare și apoi se titrează pe rând cu aceeași soluție de NaOH, în prezența fenolftaleinei, se înregistrează cantitatea de NaOH consumat la titrare.

Se face o a doua serie de determinări, utilizând benzen în loc de eter etilic.

### Calcul

Pentru calcularea constantei de distribuție a acidului acetic între eter și apă sunt necesare concentrațiile acidului acetic în cele

două faze. În timp ce concentrația acidului în faza apoasă  $C_1^3$  se află direct prin titrarea finală, concentrația acidului acetic în faza eterică  $C_1^2$  se află prin diferență  $C_1^2 = (C_0 - C_1^3)$ , unde  $C_0$  este concentrația inițială a acidului acetic. Constanta de distribuție a acidului acetic între cele două faze va fi:

$$K = C_1^3 / C_1^2 = (C_0 - C_1^3) / C_1^2 \quad (1.241)$$

Deoarece concentrațiile sunt proporționale cu volumele soluțiilor de NaOH folosite la titrare, raportul concentrațiilor poate fi înlocuit cu raportul volumelor și deci:

$$K = V_1^3 / V_1^2 = (V_0 - V_1^3) / V_1^2 \quad (1.242)$$

unde  $V_1$  — numărul de ml soluție de NaOH utilizată la titrarea a 2 ml soluție de acid acetic de concentrațiile 1,00, 0,75; 0,50 și 0,25 mol/l,  $V_1^2$  — numărul de ml de NaOH utilizați la titrarea a 2 ml soluție de acid acetic luată din faza apoasă a sistemului apă-eter pentru fiecare concentrație. Rezultatele se trec într-un tabel de forma

$C_{CH_3COOH}$ mol/l	$V_{0,1}$ ml	$V_1^2$ ml	$V_1^3$ ml	$K = V_1^3 / V_1^2$	$\bar{K}$
1,00					
0,75					
0,50					
0,25					

Calcululele sunt similare în cazul utilizării benzenui.

Pentru calcularea gradului de asociere se reprezintă grafic  $\ln C^3$  în funcție de  $\ln C^2$ , când, conform ecuației:

$$\ln C_1^3 = m \ln C_1^2 + \ln K$$

rezultată din logaritmarea ecuației (1.235), valoarea lui  $m$  se obține ca panta dreptei obținute în aceste coordonate. Se interpretează valoarea lui  $m$  obținută pentru cele două sisteme studiate.

### *Sugestii pentru alte lucrări*

Se pot studia următoarele sisteme:

- iod în tetraclorură de carbon și apă,
- acid succinic în apă și eter etilic;
- acid salicilic în apă și cloroform;

— acid benzoic în apă și benzen.

În sistemul care conține acid succinic se va constata că nu are loc fenomene de asociere, în timp ce în cazul acidului benzoic acesta se va asocia într-unul din solvenți

## Lucrarea 15

### Determinarea experimentală a curbei de solubilitate a unui sistem ternar. Diagrama Gibbs

Se vor determina experimental curba de solubilitate (izoterma de solubilitate) a unui sistem ternar ce conține doi componenți parțial miscibili, precum și linia de legătură și constanta de distribuție Nernst

#### Aspecte teoretice

Dacă două lichide A și C sunt parțial miscibile, solubilitatea lor reciprocă poate fi influențată de adaosul unui al treilea component B. În cazul când lichidul B este solubil numai în unul dintre lichidele A și C, atunci, de obicei, solubilitatea lor reciprocă scade, iar dacă lichidul B este miscibil cu fiecare dintre lichidele A și C, atunci solubilitatea lor reciprocă crește. Tipul de sistem ternar este determinat de miscibilitatea celor trei componenți: pot fi parțial miscibile o pereche de componente sau chiar toate cele trei, pe rând. Studiul diagramelor de fază ale acestor sisteme are o importanță teoretică și practică, fiind legat de procesul de extracție utilizat în metalurgie, în industria farmaceutică în operația de fracționare a polimerilor etc.

Diagrama de fază a unui sistem ternar, la presiune și temperatură constante, se trasează utilizând modelul triunghiului echilateral (triunghiul Gibbs) ca sistem de coordonate, prezentat în fig. (172). Cei trei componenți puri sunt figurați în vârfurile A, B, C ale unui triunghi echilateral. Compozițiile sistemelor ternare corespund unor puncte de pe laturile triunghiului, iar compozițiile ternare unor puncte din interiorul triunghiului Gibbs. Compoziția unui amestec ternar, reprezentată prin punctul A, se poate obține ducând paralelele la laturile triunghiului Ab, Ac și Bc. Conform celor știute din geometrie,  $Aa + Ab + Ac$  = latura triunghiului. Dacă latura triunghiului se considera egală cu 100 unități, atunci amestecul ternar are următoarea compoziție procentuală:  $Ba = \% A$ ,  $Ab = \% B$  și  $Ac = \% C$ . În cazul dat se observă ușor că valorile compozițiilor ternare  $Aa + Ab + Ac = 100$ ,  $Ba + Bb + Bc = 100$ ,  $Ca + Cb + Cc = 100$ . În fig. (172) componentul A și C sunt parțial miscibili, iar componentul B este pur miscibil cu ambele componente. Dacă componentul C este pur miscibil cu componentul A se va forma o soluție



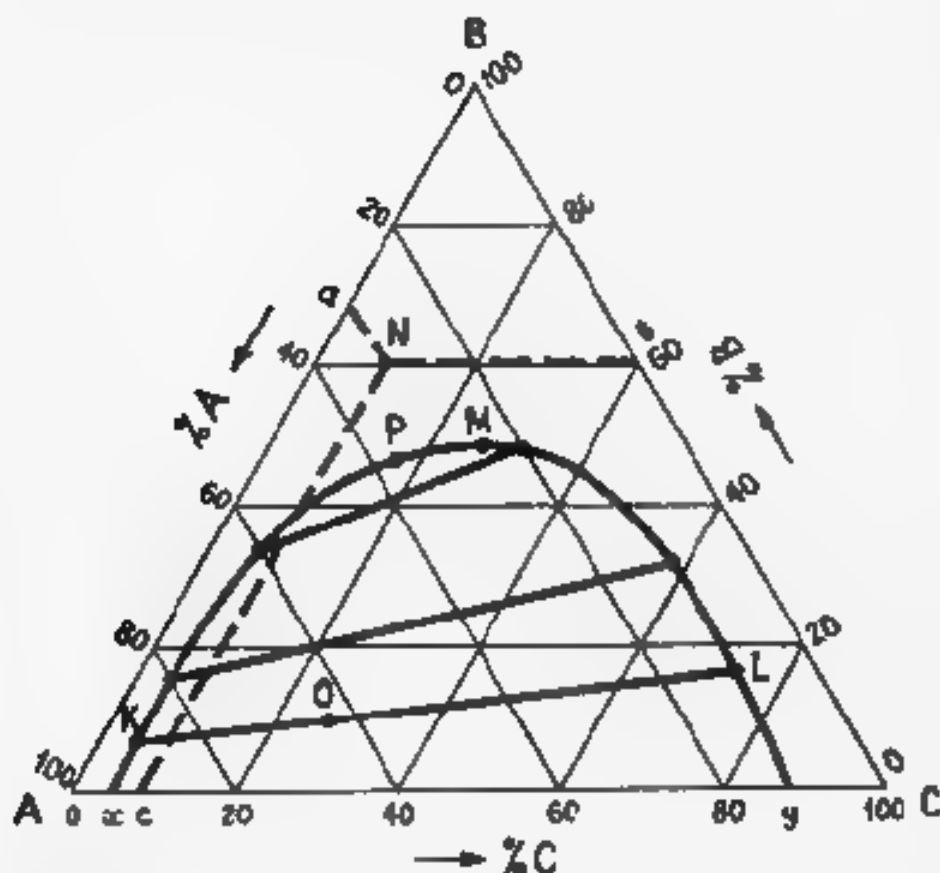


Fig. 72 Diagrama de fază pentru un sistem ternar (A și C sunt parțial miscibile)

un amestec omogen (soluție). După depășirea unei anumite concentrații  $x$  a substanței C, are loc saturația și, ca urmare, amestecul se separă în două faze distincte: o fază formată din soluția saturată a componentului C în A (având compoziția procentuală egală cu  $x$ ) și o fază formată din soluția saturată a substanței A în C (având compoziția  $y$ ). Continuând adăugarea componentului C, cantitatea de fază  $y$  va crește, iar cea de fază  $x$  va scădea, dar compozițiile lor se vor menține constante. Iată, dacă proporția componentului C depășește valoarea  $y$ , una din faze dispăre, rămânând numai cea formată din soluția nesaturată a lui A în C.

Prin adăugarea unei cantități oarecare din componentul B la amestecul bifazic al componentelor A și C, acesta se va distribui între cele două faze lichide, formând două faze ternare în echilibru, iar adăugarea în continuare a unei anumite cantități a substanței A se obține o singură fază a amestecului ternar și punctul corespunzător acestui rezultat se situează pe curba de solubilitate. Această curbă de echilibru (trasată în figura 172) se obține procedând în mod similar cu amestecuri binare de diverse compoziții și unind punctele corespunzătoare diverselor amestecuri ternare, la limita de trecere a sistemului bifazic în monofazic (fig. 172).

Un sistem ternar cu o compoziție corespunzătoare unui punct A (situat deasupra curbei de solubilitate) este format dintr-o singură fază (sistem omogen), iar în punct O (din interiorul curbei

de solubilitate) corespunde unui sistem ternar cu două faze (sistem eterogen). Cele două faze în echilibru pentru amestecul eterogen caracterizat prin  $p$  și  $T$  au concentrații reprezentate prin punctele  $K$  și  $L$ , care se unesc prin așa numita linie de legătură  $KL$  (corespundente conjugată sau conodă), iar cele două faze se numesc soluții conjugate. Linia de legătură corespundătoare unei compoziții globale  $(O, R$  etc.) nu sunt paralele dintre ele și se desprind sub forma de fascicul, iar pe măsura creșterii cantității componentului  $B$ , aceste linii devin tot mai scurte. Cantitățile relative ale fazelor  $K$  și  $L$  sunt proporționale cu lungimile  $OL$  și  $OK$ , conform regulii pârgheii:

$$\text{Masa fazei } K / \text{Masa fazei } L = \overline{OL} / \overline{OK} \quad (1243)$$

Dacă cantitatea de component  $B$  crește, compozițiile conjugate se apropie una de alta, astfel încât în punctul  $P$  cele două soluții conjugate au aceeași compoziție și cele două faze se contopesc într-una singură. Acest punct este denumit punct critic de solubilitate, a cărui poziție nu coincide cu punctul maxim al curbei de solubilitate  $M$  pentru lichide cu solubilitate diferită în  $B$ . În cazul sistemului prezentat (fig. 172) liniile de legătură sunt înclinate spre stânga, indicând prin aceasta că  $B$  este mai solubil în faza bogată în component  $C$  decât în faza mai bogată în component  $A$ .

În domeniul monotazic, situat deasupra curbei de solubilitate, sistemul este bivariant la  $P$  și  $T$  constante:  $G_L = C - \Phi = 3 - 1 - 2 = 0$  și pentru definirea lui trebuie să se specifice concentrațiile a doi dintre cei trei componenți (al treilea se deduce prin scăderea din 100 a sumei procentelor de masă sau din unitate a sumei fracțiilor molare ale celorlalți doi componenți). Domeniul eterogen (cu două faze), aflat sub curba de solubilitate este monovariant:  $G_L = C - \Phi = 3 - 2 = 1$  și deci definirea lui necesită cunoașterea concentrației unui singur component.

Curbele binodale variază cu temperatura astfel încât, dacă se ia temperatura ca variabilă, reprezentarea diagramei de fază se face utilizând o prismă triunghiulară cu temperatura înscrisă pe verticală.

### Partea experimentală

Se prepară o serie de soluții de sistem eterogen format din apă și acid acetic, în care apa și cloroformul reprezintă amestecul de lichide parțial miscibile, în timp ce acidul acetic este total miscibil, atât cu apa cât și cu cloroformul. Se prepară soluții de 50 g de soluție de concentrație 10, 25, 40 și 60 % acid acetic în apă și se termostatează la 25°C. După realizarea temperaturii de 25°C, soluțiile liniare se titrează cu cloroform până la apariția primei opalescențe persistente, care este semnalul apariției unei noi faze. Se prepară, de asemenea, câte 50 g de soluții de acid acetic în cloroform de concentrațiile 10, 25, 40 și 60%, care, după termostatarea la 25°C, se titrează cu apă până la obținerea primei turbidități.



### *Sugestii pentru alte lucrări*

În cadrul unei lucrări experimentale se poate studia sistemul benzen-apă-acid acetic, la diferite temperaturi, când se va observa deplasarea limitei de separare între amestecul omogen și cel eterogen.

## **Capitolul 1.3**

### **SOLUȚII LICHIDE.**

#### **PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR LICHIDE.**

#### **DETERMINAREA UNOR PARAMETRI**

#### **STRUCTURAL-TERMODINAMICI**

#### **DIN MĂSURĂTORI ÎN SOLUȚIE**

### *1.3.1. Considerații teoretice*

După forma potențialelor chimice ale componentilor, soluțiile pot fi clasificate în a) soluții ideale și b) soluții neideale. Pentru soluțiile ideale:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i \quad (1.245)$$

iar pentru soluțiile neideale:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln (X_i \gamma_i) \quad (1.246)$$

unde  $\mu_i^0$  — potențialul chimic standard,  $a_i$  — activitatea;  $X_i$  — fracția molară,  $\gamma_i$  — coeficientul de activitate al componentului  $i$ . Valorile coeficienților de activitate depind de alegerea sistemului de referință. Pentru unele soluții, numite soluții perfecte, ecuația (1.245) se aplică pentru toți componentii și pentru întreg domeniul de concentrație (deci inclusiv pentru  $X_i = 1$ ), astfel încât, în cazul unei soluții binare perfecte:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X_1 \quad (1.247)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln X_2 \quad (1.248)$$

unde  $\mu_1^0$  și  $\mu_2^0$  — potențialele chimice ale componentilor respectivi în stare pură. O categorie specială de soluții o constituie cea a soluțiilor diluate. În cazul unei soluții binare diluate în care componentul 1 este solventul, potențialele chimice sunt egale cu:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X \quad (1.249)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln X_2 \quad (1.250)$$

adica, doar pentru solvent, potențialul chimic standard este egal cu potențialul său chimic în stare pură:  $\mu_1^0 = \mu_1^1$ , în timp ce pentru substanța dizolvată  $\mu_2^0 \neq \mu_2^1$ . Dacă pentru caracterizarea abaterii de la idealitate, în locul activității, se utilizează coeficientul osmotic al solventului,  $\Phi$ , atunci ecuația potențialului chimic al solventului (componentul 1) se scrie sub forma:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + \Phi RT \ln X_1 \quad (1.251)$$

în loc de:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln (X_1 \gamma_1) \quad (1.246)$$

cum ar rezulta din ecuația (1.246). Deci:

$$\Phi \cdot \ln X = \ln (X_1 \gamma_1) \text{ sau } (\Phi - 1) = \ln \gamma_1 / \ln X_1 \quad (1.252)$$

Valorile  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  sunt funcții de temperatură, presiune și compoziție, depinzând de alegerea sistemului de referință. O metodă de determinare a coeficienților de activitate este cea bazată pe măsurători de presiuni de vapori ale soluției (vezi lucrarea 2, pag. 115) în timp ce pentru determinarea coeficientului osmotic se preferă utilizarea proprietăților coligative ale soluțiilor (vezi lucrarea 9, pag. 143).

În cazul soluțiilor neideale, pentru obținerea unor mărimi extensive, în locul mărimilor molare (volum molar  $V_m$ , entalpie molară  $H_m$ ) se utilizează mărimile molare parțiale (volum molar parțial  $\bar{V}_m$ , entalpie molară parțială  $\bar{H}_m$ , etc). Astfel, pentru o soluție cu comportare ideală pe tot domeniul de compoziție (soluție perfectă) mărimea totală extensivă a amestecului  $Y_{id}$  este suma mărimilor molare corespunzătoare din stare pură  $Y_m$ :

$$Y_{id} = n_1 Y_{m1} + n_2 Y_{m2} \quad (1.253)$$

În cazul unei soluții neideale mărimea totală își păstrează această formă simplă de aditivitate doar dacă se folosesc mărimile molare parțiale  $\bar{Y}_{mi}$ :

$$Y = n_1 \bar{Y}_{m1} + n_2 \bar{Y}_{m2} \quad (1.254)$$

Definiția acestor mărimi a fost abordată deja în capitolul «Termochimie» (lucrarea 4, pag. 43), iar a celor două semnificații acestor mărimi, în corelație cu metodele lor de determinare (vor fi expuse amănunțit cazul volumului și entalpiei). Abaterile soluțiilor neideale de la idealitate se exprimă sugestiv prin mărimile de exces. Pentru aceasta este necesară definiția noțiunii de mărime de exces  $Y^{ex}$  care se utilizează atât pentru soluțiile ideale, cât și pentru cele neideale; aceasta reprezintă diferența dintre mărimea

corespunzătoare soluției date și mărimea care ar corespunde componentelor puri corespunzători:

$$Y^{am} = Y \quad Y^{c.p} = (n_1 Y_{m1} + n_2 Y_{m2}) / (n_1 Y_{m1} + n_2 Y_{m2}) \quad (1.255)$$

Mărimea de exces  $Y^E$  reprezintă diferența dintre mărimea de amestecare a soluției neideale date  $Y^{am}$  și cea care ar corespunde soluției ideale  $Y_{id}^{am}$ , adică:

$$Y^E = Y^{am} - Y_{id}^{am} \quad (1.256)$$

Dacă se aplică ecuația (1.253) pentru energia Gibbs, după înlocuirea potențialelor chimice, pentru energia Gibbs de amestecare a unei soluții ideale se obține următoarea ecuație:

$$\Delta G_{id}^{am} = RT (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (1.257)$$

unde  $n_1$  și  $n_2$  - numărul de moli ai celor doi componente,  $X_1$  și  $X_2$  - fracțiile molare corespunzătoare. Pentru o soluție neideală, procedând la fel, rezultă:

$$\Delta G^{am} = RT [n_1 \ln (X_1 \gamma_1) + n_2 \ln (X_2 \gamma_2)] \quad (1.258)$$

Încât energia Gibbs de exces a unei soluții neideale se va exprima prin ecuația:

$$\Delta G^E = RT [n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2] \quad (1.259)$$

Deci pentru determinarea energiei Gibbs de exces este necesară cunoașterea valorilor coeficienților de activitate. Având în vedere relația dintre energia Gibbs și entropie, redată prin ecuația  $S = -(\partial G / \partial T)_P$ , se vor obține și ecuațiile pentru entropia de amestecare și de exces. Volumete de amestecare și de exces, conform relației  $V = (\partial G / \partial P)_T$ , vor fi:

$$V_{id}^{am} = 0 \quad (1.260)$$

$$V^{am} = RT [n_1 (\partial \ln \gamma_1 / \partial P)_T + n_2 (\partial \ln \gamma_2 / \partial P)_T] \quad (1.261)$$

iar pentru o soluție neideală

$$V^E = V^{am} \quad (1.162)$$

adică volumul de amestecare este nul în cazul soluției ideale, astfel încât pentru soluții neideale, volumul de exces reprezintă tot mai volumul de amestecare al soluției date. Entalpia de amestecare și de exces se poate calcula pe baza ecuației Gibbs-Helmholtz și va fi discutată la lucrarea de laborator (2).

În cazul soluțiilor diluate cu component dizolvat nevolatil presiunea de vapori a unei asemenea soluții  $P$  este mai mică decât a solventului pur corespunzător  $P_j^0$  (vezi ecuația (1.142)) și, ca urmare, temperatura de fierbere a unei asemenea soluții este mai mare decât a solventului pur (ebulimetria), iar temperatura de congelare este mai mică decât a solventului pur (crioscopia), toate aceste proprietăți fiind denumite proprietăți coligative ale soluțiilor. O

astă proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotică și va fi expusă în acest capitol ca metodă de determinare a masei moleculare și a coeficienților viriați la soluții de polimeri. În acest capitol se vor prezenta noi aspecte experimentale ale metodelor osmoscopice și crioscopice care au la bază utilizarea unor tehnici moderne de investigare și, ca urmare, mărrea conținutului de aplicabilitate a acestor metode.

## 13.2. Lucrări de laborator

### 13.2.1. Mărimi molare parțiale. Marimi de amestecare și de exces la soluții lichide

#### Lucrarea 1

Relații între volumul și compoziția amestecurilor.  
Determinarea volumelor molare parțiale  
și a volumelor de amestecare și de exces

Prin măsurători de densitate ale unor soluții de alcool etilic în apă de diverse concentrații, prin metoda pycnometrică, se vor calcula volumele molare parțiale ale alcoolului etilic și ale apei în aceste soluții, precum și volumele de amestecare și de exces.

#### Aspecte teoretice

Volumul unui amestec este funcție de presiune, temperatură și compoziția amestecului, iar la presiune și temperatură constante, volumul amestecului va depinde doar de compoziție. În cazul în care forțele intermoleculare din componente sunt slabe, iar configurația lor nu se schimbă în procesul de amestecare, volumul unui amestec se compune aditiv din volumele componentelor pure  $V_1$  și  $V_2$ . Astfel volumul  $V_{id}$  al unui amestec format din  $n_1$  moli din componentul 1, cu volumul molar  $V_{m1}$ , și  $n_2$  moli din componentul 2 cu volumul molar în stare pură egal cu  $V_{m2}$  se poate calcula în acest caz cu ecuația:

$$V_{id} = V_1 + V_2 = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2} \quad (1263)$$

Volumele molare ale componentelor pure  $V_{m1}$  și  $V_{m2}$  se calculează din masele molare  $M_1$  și  $M_2$  și densitățile componentelor pure  $\rho_1$  și  $\rho_2$  la temperatura și presiunea date

$$V_{m1} = M_1/\rho_1 \text{ și } V_{m2} = M_2/\rho_2 \quad (1.264)$$

Impărțind relația (1.263) la  $n_1 + n_2$ , rezultă:

$$\frac{V_{id}}{(n_1 + n_2)} = v_{id} = X_1 \cdot V_{m1} + X_2 \cdot V_{m2} \quad (1.265)$$

unde  $X_1$  și  $X_2$  — fracțiile molare,  $v_{id}$  — volumul unui mol de amestec ideal

Regula de aditivitate a volumelor exprimată prin ecuațiile (1.263) și (1.265) este riguros valabilă doar pentru amestecuri lichide cu comportare ideală, iar asemenea amestecuri se pot obține, în principiu, din molecule nepolare cu structura chimică asemănătoare (de exemplu brombenzen și clorbenzen). Majoritatea amestecurilor se abat însă de la aceasta regulă simplă de aditivitate, moleculele substanțelor componente prezentând însușiri chimice diferite. Variații mari de volum se produc când procesul de amestecare este însoțit de reacții chimice între componente. Volumul amestecurilor cu comportare neideală poate fi redat exact prin înlocuirea volumelor molare ale componentelor pure cu volumele molare parțiale corespunzătoare, marimi a căror semnificație o precizăm în cele ce urmează.

Considerând un amestec format din  $n_1$  moli din componentul 1 și  $n_2$  moli din componentul 2, potrivit regulilor de calcul diferențial, variația elementară a volumului amestecului  $dV$  este dată de următoarea expresie, la  $P$  și  $T$  constante

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \cdot dn_2 \quad (1.266)$$

Termenii  $(\partial V / \partial n_1)_{P, T, n_2}$  și  $(\partial V / \partial n_2)_{P, T, n_1}$  reprezintă variația volumului total la adăugarea unui mol, din componentul 1, respectiv 2, la un volum foarte mare de amestec, aflat la  $P$  și  $T$  constante, astfel încât concentrația amestecului să nu varieze sensibil și se numește volum molar parțial al componentului 1, respectiv 2, notat mai simplu cu  $\bar{V}_{m1}$  și, corespunzător,  $\bar{V}_{m2}$ , adică

$$\bar{V}_{m1} = (\partial V / \partial n_1)_{P, T, n_2} \text{ și } \bar{V}_{m2} = (\partial V / \partial n_2)_{P, T, n_1} \quad (1.267)$$

Relația (1.266) se poate rescrie acum sub forma

$$dV = \bar{V}_{m1} \cdot dn_1 + \bar{V}_{m2} \cdot dn_2 \quad (1.268)$$

Volumele molare parțiale  $\bar{V}_{m1}$  și  $\bar{V}_{m2}$  pot avea valori mai mari decât volumele corespunzătoare din stare pură  $V_{m1}$  și  $V_{m2}$  (abatere pozitivă de la idealitate) sau mai mici decât acestea (abatere negativă de la idealitate) în funcție de natura celor doi componente. La temperatura și presiune constante valorile volumelor molare parțiale depind de compoziția amestecului. Integrând ecuația (1.268) de la zero la  $n_1$  și, respectiv,  $n_2$ , dar menținând constante temperatura, presiunea și compoziția amestecului, se obține:

$$V = n_1 \bar{V}_{m1} + n_2 \bar{V}_{m2} \quad (1.269)$$



care prin împărțire la  $n_1 + n_2$  conduce la:

$$V/(n_1 + n_2) = v = X_1 \bar{V}_{m1} + X_2 \bar{V}_{m2} \quad (1.270)$$

unde  $v$  — volumul unui mol de amestec cu comportare neideală  
 $\bar{V}$  — volumul a  $n_1 + n_2$  moli de amestec cu comportare neideală

De remarcat că, în timp ce volumele molare  $V_{m1}$  și  $V_{m2}$  au numai valori pozitive, volumele molare parțiale  $\bar{V}_{m1}$  și  $\bar{V}_{m2}$  pot avea și valori negative; conform ecuației (1.267) de definiție, se observă că, dacă la amestecare are loc o creștere de volum, atunci volumele molare parțiale sunt pozitive, iar dacă amestecarea este însoțită de o scădere de volum, atunci volumele molare parțiale au valori negative. Dacă se definește volumul de amestecare al unei soluții prin ecuația (1.255), atunci pentru o soluție ideală:

$$V_{id}^{am} = V_{id} - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) = 0 \quad (1.271)$$

în timp ce pentru o soluție neideală,

$$V^{am} = V - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) = (n_1 \bar{V}_{m1} + n_2 \bar{V}_{m2}) - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) \quad (1.272)$$

Volumul de exces al unei soluții (neideale) va fi, conform ecuației (1.256):

$$V^E = (V^{am} - V_{id}^{am}) = V^{am} = (n_1 \bar{V}_{m1} + n_2 \bar{V}_{m2}) - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) \quad (1.273)$$

Deci la formarea unei soluții ideale nu are loc o variație de volum, iar o soluție neideală se caracterizează printr-un volum de exces  $V^E$ , care este egal tocmai cu variația de volum care însoțește amestecarea celor doi componenți  $V^{am}$ , deoarece  $V_{id}^{am} = 0$ . Dacă volumul de exces al soluției se raportează la un mol de soluție, se definește volumul de exces molar  $v^E$ :

$$v^E = V^E/(n_1 + n_2) = (X_1 \bar{V}_{m1} + X_2 \bar{V}_{m2}) - (X_1 V_{m1} + X_2 V_{m2}) \quad (1.274)$$

Restructurând ecuația (1.274), se obține:

$$v^E = n_1 (\bar{V}_{m1} - V_{m1}) + n_2 (\bar{V}_{m2} - V_{m2}) = n_1 \bar{V}_{m1}^E + n_2 \bar{V}_{m2}^E \quad (1.275)$$

unde

$$\bar{V}_{m1}^E = (\bar{V}_{m1} - V_{m1}) \text{ și } \bar{V}_{m2}^E = (\bar{V}_{m2} - V_{m2}) \quad (1.276)$$

sunt volumele de exces ale celor doi componenți. Desigur că pentru soluțiile ideale  $V^E = 0$ ,  $\bar{V}_{m1}^E = 0$ ,  $\bar{V}_{m2}^E = 0$ , volumele de exces fiind mărimi specifice soluțiilor neideale.

### Metode de determinare a volumelor molare parțiale

Dintre metodele de determinare a volumelor molare parțiale prezentăm metoda directă și metoda interceptelor.

**1. Metoda directă (metoda tangentei).** Această metodă are la bază relația de definiție a volumului molar parțial (ecuația (I 267)); astfel, dacă se determină experimental volumul total al soluției  $V$  la diferite valori  $n_2$  (menținând  $n_1$  constant) și se reprezintă grafic în funcție de  $n_2$ , volumul molar parțial  $V_{m2}$  al componentului 2 se poate obține, pentru concentrația dată, din panta tangentei la curbă în punctul considerat. În asemenea determinări se preferă însă exprimarea concentrației în molalități ( $m$ ) astfel încât avântul în vederea definiției a molalității rezultă

$$n_2 = m \text{ și } n_1 = 1000/M_1 = \text{const} \quad (\text{I 277})$$

unde  $M$  reprezintă masa molară a componentului 1, exprimată în g/mol. Deci, reprezentând grafic volumul total al soluției  $V$ , în funcție de molalitatea  $m$  se obține o curbă iar pentru o molalitate dată, redată prin punctul  $M$  din figura I 73, ducând tangenta a curbei, se obține volumul molar parțial  $V_{m2}$ , la concentrația dată, ca panta acestei tangente:

$$\operatorname{tg} \alpha = (\partial V / \partial m)_{P, T} = \bar{V}_{m2} \quad (\text{I 278})$$

La altă concentrație, reprezentată prin punctul  $N$ , panta tangentei la curbă va fi diferită de cea corespunzătoare punctului  $M$  și deci valoarea volumului molar parțial  $\bar{V}_{m2}$  va avea altă valoare. Volumul molar parțial al componentului 1, într-o soluție de concentrație dată  $\bar{V}_{m1}$  se poate calcula cunoscând valoarea  $\bar{V}_{m2}$  și volumul total al soluției la concentrația dată.

**2. Metoda interceptelor.** Metoda interceptelor are avantajul de a conduce la obținerea simultană a volumelor molare parțiale ale celor doi componenți pentru orice compoziție dată. Această metodă are la bază măsurarea volumului unui mol de amestec la diferite valori ale fracției molare  $X_2$ , specifice sistemului dat. Dacă se duc

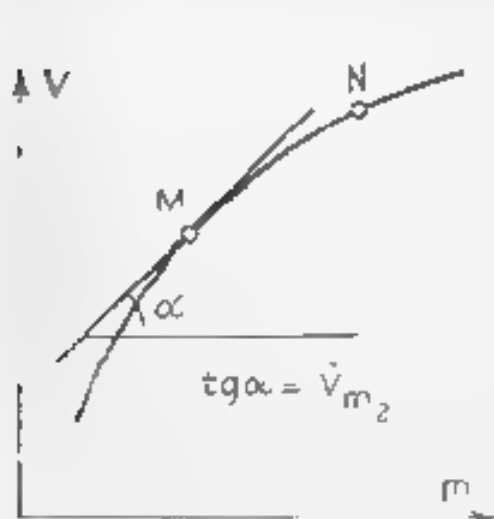


Fig. I 73 Metoda tangentei

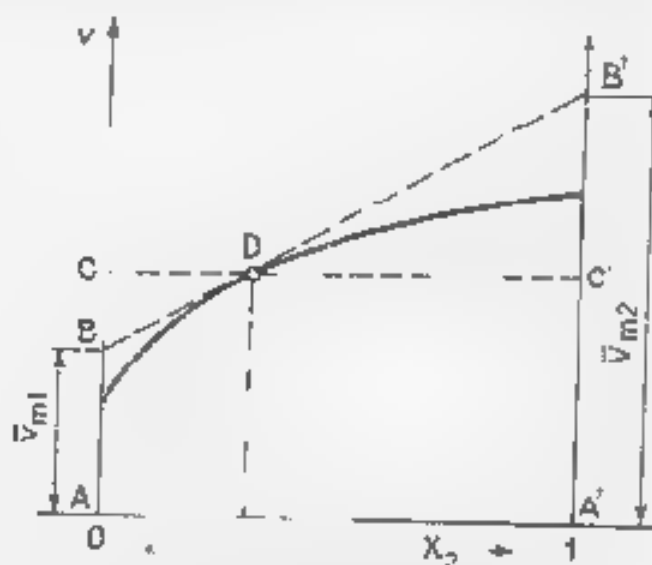


Fig. I 74 Metoda interceptelor

tangenta la curba obținută, într-un punct dat D, aceasta intersectează pe ordonata ce corespunde la  $X_2=0$  (și deci  $X_1=1$ ) un segment  $\overline{AB} = \overline{V_m}$ , iar pe ordonata ce corespunde fracțiilor molare  $X_2=1$  (și deci  $X_1=0$ ) un segment  $A'B'$  egal cu  $\overline{V_{m2}}$ . Aceasta se poate demonstra ușor, analizând figura 1.74

### Partea experimentală

Volumul total al soluțiilor  $V$  de diverse molalități  $m$  necesar pentru calculul volumului molar parțial  $V_{m2}$  din ecuația (I 278) se poate obține din măsurători de densitate ale soluțiilor date

$$V = \frac{\text{masa soluției}}{\text{densitatea soluției}} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} = \frac{M_1 \left( \frac{1000}{M_1} + m M_2 \right)}{\rho} = \frac{1000 + m M_2}{\rho} \quad (\text{I 279})$$

Pentru metoda interceptelor este necesară cunoașterea volumului unui mol de amestec  $v$  la diverse valori ale fracției molare  $X_2$  și deci, utilizând ecuația (I 279), rezultă:

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{1000 + m M_2}{\rho (n_1 + n_2)} = \frac{1000 + m M_2}{\rho \left[ \left( \frac{1000}{M_1} \right) + m \right]} \quad (\text{I 280})$$

sau

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho (n_1 + n_2)} = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} \quad (\text{I 281})$$

Relația dintre molalitatea  $m$  și fracția molară  $X_2$  este:

$$X_2 = m / \left[ \left( \frac{1000}{M_1} \right) + m \right] \quad (\text{I 282})$$

date fiind relațiile de definiție  $X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ , iar  $m = 1000 \text{ g}_2 / M_2 \times \text{Xg}_1 \cdot n_2 / 1000 \text{ g}_1$ , unde  $g_1$  și  $g_2$  sunt masele celor doi componenți

Experimental se vor prepara soluții de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  și apă de diverse concentrații pentru a acoperi toată gama de compoziție (cca 10 soluții) și se vor determina densitățile lor, utilizând metoda picnometrică. Conform acestei metode, ecuația de calcul a densității unei soluții apoase  $\rho'$  la temperatura  $t$  va fi dată de ecuația:

$$\rho' = \rho'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (g_3 - g_1) / (g_2 - g_1) \quad (\text{I 283})$$

unde:  $\rho'_{\text{H}_2\text{O}}$  — densitatea apei la aceeași temperatură;  $g_1$  — masa picnometrului gol,  $g_2$  — masa picnometrului cu apă,  $g_3$  — masa picnometrului cu soluția de concentrație dată. Deci determinarea densității unei soluții de o concentrație dată se va reduce la efectuarea a trei cantăriri, densitatea apei pure  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho$  fiind cunoscută la temperatura  $t$  de lucru. Astfel se va cântări picnometrul gol obținând masa  $g_1$ , apoi acesta se va umple cu apă pură, când se va obține masa  $g_2$  și după uscare se va umple cu soluția dată, când se va obține masa  $g_3$ . Pentru o aceeași soluție determinările se repeta de 2—3 ori. Se procedează la fel pentru toate soluțiile.

Densitatea alcoolului etilic pur  $\rho_2$  la temperatura de lucru se poate lua din tabele sau se poate determina prin metoda picnometrică procedând experimental ca și pentru soluți. Volumul total  $V$  al soluțiilor ce conțin 1.000 g apă și  $m$  mol de alcool etilic se calculează cu ecuația (1279), cunoscând densitățile corespunzătoare soluțiilor de molalitate  $m$ . Se vor prezenta grafic valorile  $V$  astfel calculate, în funcție de  $m$ , când se obține o curbă. Ducând tangenta la curba experimentală, la diverse valori  $m$ , se obțin, din părțile tangentelor valorile volumului molar parțial al alcoolului etilic  $V_{m2}$  la aceste molalități.

Valorile volumului molar parțial al apei  $\bar{V}_m$  la o molalitate  $m$  se pot obține pe baza relației (1269), care se scrie astfel:

$$V = \left( \frac{1000}{M_1} \right) \bar{V}_m + m \bar{V}_{m2}, \quad \bar{V}_m = \frac{V - m \bar{V}_{m2}}{(1000/M_1)}$$

adecă din volumul total al soluției,  $V$  și volumul molar parțial al alcoolului etilic  $\bar{V}_{m2}$ , la molalitatea dată, cu  $M_1 = M_{H_2O} = 18.016$  g/mol. Pentru calcularea volumului molar parțial prin metoda interceptelor se deduce volumul unui mol de amestec  $z$  de molalitate  $m$  cu ecuația (1280) și se reprezintă grafic în funcție de valoarea  $X_2$  obținută cu ecuația (1282), când se obține o dependență ca în figura 174. Ducând tangenta la curba obținută, la o anumită valoare  $X_2$ , se obțin simultan valorile  $\bar{V}_m$  și  $\bar{V}_{m2}$  la concentrația dată prin intersecția cu ordonatele  $X_2 = 0$  și, respectiv,  $X_2 = 1$  (vezi figura 174). Se procedează la fel pentru alte concentrații. Se compară valorile  $\bar{V}_m$  și  $\bar{V}_{m2}$  obținute prin cele două metode, pentru o soluție de aceeași concentrație.

Pentru a calcula volumele molare de exces ale celor doi componenți (ecuația 1276) și volumul molar de exces al soluției (ecuația 1274) este necesară cunoașterea valorilor volumelor molare ale apei și  $C_2H_5OH$  în stare pură ( $V_m$  și  $V_{m2}$ ) care se vor calcula cu ecuația (1264), cunoscând densitățile celor doi componenți în stare pură. Rezultatele obținute se vor interpreta în corelație cu structura chimică a celor doi componenți. Datele se vor centraliza într-un tabel de forma următoare:

Nr. det.	$m$	$X_2$	$g/ml$	$V_1$ ml	$\rho_2$ ml/mol	$V_{m1}$ ml/mol	$\bar{V}_{m1}$ ml/mol	$V^E$ ml/mol	$V_{m1}^E$ ml/mol	$V_{m2}^E$ ml/mol
1										

În calculele privitoare la determinarea tăriei sau la diluarea unei soluții de alcool etilic în apă, este necesar să se țină seama de faptul că la diluarea alcoolului cu apă se produce o micșorare de volum. Această micșorare este dependentă de concentrație (la o presiune și temperatură date), cea mai mare micșorare de volum se produce atunci când se amestecă 52 volume de alcool etilic cu 48 volume de apă și se obțin numai 96,3 volume amestec. De acest fenomen trebuie să se țină seama și în industria băuturilor alcoolice.

## Lucrarea 2

### Determinarea entalpiei de exces a unei soluții binare

Amestecarea a doi componenți, cu formarea unei soluții lichide, poate fi însoțită de o variație de entalpie sau nu, în funcție de natura chimică a componenților. Dacă între componenții soluției se manifestă forțe de interacțiune mai mari decât cele existente între moleculele de același fel, atunci amestecarea are loc cu scăderea entalpiei sistemului, iar dacă aceste forțe sunt mai mici decât cele dintre moleculele identice atunci are loc o creștere a entalpiei sistemului. În caz că la amestecare nu are loc o variație a tăriei, forțelor de interacțiune, nu apare o variație de entalpie a sistemului.

Natura și tăria acestor interacțiuni determină deci valoarea și semnul entalpiei de amestecare, astfel încât din măsurători ale căldurilor de amestecare se pot obține informații structural-termodinamice asupra sistemului dat.

Entalpiile de amestecare și de exces corespunzătoare unor soluții ideale și neideale se pot obține pe baza ecuației  $G-H$ , care leagă entalpia de energia Gibbs:

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G^{\text{am}}, T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H^{\text{am}}}{T^2} \quad (\text{I } 284)$$

astfel încât, pe baza ecuațiilor (I 257), (I 258) și (I 259), rezultă:

$$\Delta H_{\text{id}}^{\text{am}} = 0 \quad (\text{I } 285)$$

$$\Delta H^{\text{am}} = -RT^2 \left[ n_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_P + n_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_P \right] \quad (\text{I } 286)$$

iar

$$\Delta H^E = \Delta H^{\text{am}} - \Delta H_{\text{id}}^{\text{am}} = \Delta H^{\text{am}} \quad (\text{I } 287)$$

Deci la formarea unei soluții ideale nu are loc o variație de entalpie, iar entalpia de exces pentru o soluție neideală dată este egală cu entalpia sa de amestecare. Problema determinării entalpiei de exces se reduce deci la determinarea entalpiei de amestecare a soluției date, ceea ce se poate realiza direct pe cale calorimetrică, procedându-se experimental ca la lucrarea de laborator 3 (pag 41). Dacă se dispune de date privitoare la calculul coeficienților de activitate ai componentilor la diferite temperaturi, atunci pentru calculul valorii entalpiei de exces se utilizează, desigur, ecuația (I 286)

### 1.3.2.2 Proprietăți coligative ale soluțiilor

*Posibilități de utilizare pentru determinări de mase molare la substanțe macromoleculare*

Proprietățile coligative ale soluțiilor sunt caracterizate prin aceea că mărimea proprietății măsurate depinde de fracția molară a substanței dizolvate  $X_2$ , deci de concentrația substanței dizolvate (numărul particulelor solvite), și nu de natura lor. Deci, pentru o soluție de aceeași fracție molară  $X_2$  vor corespunde o aceeași scădere a presiunii de vapori,  $(P_1^0 - P)/P_1^0$ , o aceeași creștere a temperaturii de fierbere  $\theta_e$  și o aceeași scădere a temperaturii de congelare  $\theta_c$ , adică:

$$(P_1^0 - P)/P_1^0 = \theta_e/k'_e = \theta_c/k'_c = X_2 \quad (\text{I 287})$$

Deoarece  $X_2 = n_2/(n_1 + n_2) = (g_2/M_2)/(g_1/M_1) + (g_2/M_2)$ , iar pentru soluții diluate  $X_2 \cong (g_2/M_2)/(g_1/M_1)$ , cele trei proprietăți pot fi utilizate pentru determinarea masei molare a substanței dizolvate  $M_2$ :

$$M_2 = \frac{g_2 M_1 P_1^0}{g_1 (P_1^0 - P)} = \frac{k'_e g_2 M_1}{g_1 \theta_e} = \frac{k'_c g_2 M_1}{g_1 \theta_c} \quad (\text{I 288})$$

Aceasta se poate realiza efectuând determinări experimentale la soluții ce conțin o masă  $g_2$  de substanță dizolvată într-o masă  $g_1$  de solvent, valorile  $P_1^0$ ,  $k'_e$  și  $k'_c$  fiind cunoscute pentru solventul dat.

Din ecuația (I 288) se observă că, pe măsura creșterii masei molare a substanței dizolvate  $M_2$ , valoarea proprietății măsurate  $(P_1^0 - P)$ ,  $\theta_e$  sau  $\theta_c$  se reduce, deci efectele condiționate de proprietățile coligative scad, astfel încât apare o limită a posibilității de determinare a masei molare prin tonometrie, crioscopie și ebulliometrie.

Metoda ebullioscopica și metoda crioscopică se pot aplica, practic, până la mase molare în jur de  $10^3$ , posibilitatea lor prelungindu-se până la mase de cea  $3 \cdot 10^4$  în cazul utilizării unor instrumente adecvate de măsurare a variațiilor de temperatură.

O a patra proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotica  $\Pi$ , care se poate scrie, de asemenea, în funcție de  $X_2$  și deci va permite determinarea valorii  $M_2$  (vezi lucrarea de laborator 5, pag

185) Metoda presiunii osmotice presupune existența unei membrane semipermeabile, care să permită doar trecerea solventului, și nu a substanței dizolvate ceea ce se poate realiza mai ușor în cazul unor substanțe macromoleculare și, ca urmare, această metodă s-a dezvoltat în legătură cu determinarea maselor molare ale substanțelor macromoleculare.

Toate cele patru proprietăți coligative expuse în acest capitol dau o valoare medie numerică a masei molare a unei substanțe macromoleculare  $\overline{M}_n$  având în vedere că proprietatea măsurată depinde de numărul particulelor solvite. Alte metode utilizate pentru determinarea de mase molare la polimer conduc la alte tipuri de medii ale maselor molare. Într-adevar, o substanță macromoleculară naturală sau sintetică este un amestec de molecule cu diverse mase moleculare, adică prezintă o polidispersie a maselor moleculare astfel încât pentru asemenea amestecuri polidisperse din punctul de vedere al maselor moleculare, masa moleculară obținută cu o metodă sau alta va fi întotdeauna o valoare medie. Această valoare medie poate avea mărimi diferite pentru unul și același produs în dependență de principiul care stă la baza metodei sale de determinare. Astfel în timp ce din proprietățile coligative se obține o masă moleculară medie numerică  $\overline{M}_n$ , prin metoda difuziei lumini se obține o masă molară medie ponderală (gravimetrică)  $\overline{M}_w$ , deoarece în acest caz, proprietatea măsurată (mărimea intensității lumii difuzate) depinde de aportul masic al diferitelor fracțiuni prezente.

Cele mai răspândite tipuri de mărimi medii sunt: masa molară medie numerică  $\overline{M}_n$ , media gravimetrică  $\overline{M}_w$ , media  $z$ ,  $\overline{M}_z$ , și media viscozimetrică  $\overline{M}$ . Pentru exprimarea acestor medii, se definesc fracția numerică  $v_i$ , respectiv fracția gravimetrică  $\omega_i$ , ale speciilor moleculare cu masa moleculară  $M_i$ , și anume:

$$v_i = V_i / \sum V_i \text{ și } \omega_i = g_i / \sum g_i = N_i M_i / \sum N_i M_i \quad (1.289)$$

unde  $V_i$  — numărul de molecule,  $g_i$  — masa speciei  $i$  de molecule. Masa moleculară medie numerică  $\overline{M}_n$  va fi calculată în funcție de aportul numeric al fiecărei fracțiuni la valoarea medie, și deci:

$$\overline{M}_n = \sum v_i M_i = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (1.290)$$

În timp ce masa moleculară medie gravimetrică  $\overline{M}_w$  se va obține din aportul masic al fiecărei fracțiuni la masa totală a probei:

$$\overline{M}_w = \sum \omega_i M_i = \sum g_i M_i / \sum g_i = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad (1.291)$$

Utilizând o metodă bazată pe ultracentrifugarea soluției de polimer, se obține o masă moleculară medie de cântărire  $\overline{M}_z$ :

$$\overline{M}_z = \sum W_i M_i^2 / \sum W_i M_i = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2 \quad (1.291')$$

Prin măsurarea ori viscozimetrice se obține o masă molară medie viscozimetrică  $\overline{M}$ . Pentru un polimer monodispers  $V = \overline{M}_w = \overline{M}_n = \overline{M}$  în timp ce pentru un polimer eterogen din punctul de vedere al

maselor moleculare  $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_n$ . În tabelul 110 se dau limitele de determinare ale maselor moleculare ale diferitelor metode utilizate

**Tabelul 110** Domeniul de mase moleculare corespunzător diferitelor metode de determinare

Nr. crt.	Metoda de determinare a maselor moleculare	Medie	Domeniul de mase moleculare
1	Determinarea chimică a grupelor funcționale	$\overline{M}_n$	până la cca $3 \cdot 10^4$
2	Ebulioscopie, crioscopie, distilare izotermă	$\overline{M}_n$	până la cca $3 \cdot 10^4$
3	Osmometrie	$\overline{M}_n$	$10^3 - 10^6$
4	Difuzia luminii	$\overline{M}_w$	$10^4 - 10^7$
5	Difuzia și sedimentarea în ultracentrifugă	$\overline{M}_w, \overline{M}_z$	$10^4 - 10^7$
6	Viscozimetria	$\overline{M}_v$	nelimitat

### Lucrarea 3

#### Osmometria cu presiune de vapori.

Metoda «termoelectrică» de măsurare a maselor molare la substanțe micro- și macromoleculare

#### Aspecte teoretice

În principiu, metoda osmometriei cu presiune de vapori, denumită și metoda «termoelectrică» sau «vaporimetrică», poate fi comparată cu ebuliometria, diferența constând în faptul că determinările nu se fac la punctul de fierbere, ci la o temperatură aflată sub temperatura de fierbere a solventului utilizat. Această metodă este bazată pe măsurarea diferenței de temperatură dintre o picătură de dizolvant pur și alta de soluție, care se află într-un vas mic ce conține solvent și în care se realizează o atmosferă saturată de vapori de solvent (fig. 175). Cele două picături sunt suspendate, datorită tensiunii superficiale, de două mici baghete, în interiorul carora se află un termistor minuscule. Vapori de dizolvant nu se condensează pe picătura de soluție cu tensiunea de vapori mai coborâtă și embecează căldura de condensare, ridicând temperatura picăturii, până când tensiunea de vapori o egalează pe cea a dizolvantului pur, aflat la temperatura inițială mai coborâtă. Diferența de temperatură măsurată între cele două picături, cu ajutorul termistoarelor, are semnificația unei denivelări ebulioscopice, dar nu la temperatura de fierbere a solventului, ci la o temperatură mai mică decât aceasta. Metodă dată necesită cantități



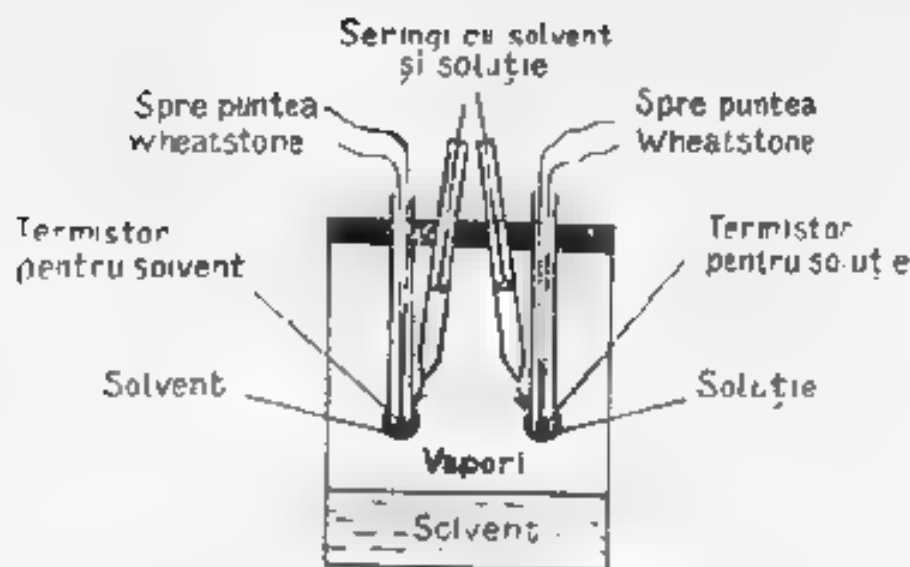


Fig. 176 Schema de principiu a osmometriei în fază de vapori

mai de substanță și este de real folos în cazul când substanța studiată s-ar descompune la punctul de fierbere al solventului.

Deoarece variația de temperatură, măsurabilă prin acest sistem diferențial, se determină cu precizie mult mai mare decât în cazul utilizării termometrului Beckmann, metoda poate fi utilizată până la mase molare în jur de 30 000. Interpretarea rezultatelor se face plecând de la principiul ebulioscopiei:

$$\theta_e = k_e \cdot m \quad (1182)$$

unde,  $k_e$  — constanta ebulioscopică molară a solventului,  $m$  — molalitatea soluției ( $m = g / M_2 / 1000 \text{ g}$ ). Valoarea constantei ebulioscopice se poate afla utilizând o substanță etalon (cu  $M_2$  cunoscut), determinându-se creșterile ebulioscopice  $\theta_e$  la soluții de molalități cunoscute. Cum ecuația (1182) exprimă o lege liniară, valabilă pentru soluții diluate, este recomandat să se procedeze la reprezentarea grafică a valorilor  $\theta_e$  în funcție de molalitățile soluțiilor utilizate pentru substanța etalon, construind astfel curba de etalonare  $\theta_e - m$ . Pentru o soluție a unei substanțe cu masă molară necunoscută, corespunzător unei aceleiași denivelări  $\theta_e$ , va corespunde aceleiași valoare ale molalității  $m$  și aceasta se va obține, prin interpolare, din curba etalon. Dacă concentrația soluțiilor substanțelor necunoscute este exprimată în grame substanță dizolvată în 1000 g solvent,  $c_g = g / 1000 \text{ g}$ , atunci relația dintre cele două moduri de exprimare a concentrației este  $m = c_g / M_2$  și deci masa molară a substanței necunoscute  $M_2$  va fi calculată ca:

$$M_2 = c_g / m \quad (1192)$$

unde  $c_g$  — concentrația substanței necunoscute,  $m$  — molalitatea corespunzătoare curbei de etalonare pentru valoarea  $\theta_e$ , care a fost măsurată experimental pentru soluția dată. Această metodă de calcul al

masei molare se aplică la substanțe cu mase molare până la cca 1000. Pentru substanțe cu mase molare mai mari (oligomeri sau fracțiuni de polimeri cu mase molare mici, până la cca 30 000) se va proceda în maniera următoare. În acest caz dependența  $\theta_e - m$  (redată de ecuația (I.182)) poate conduce la obținerea unor valori corecte pentru  $k_e$  numai dacă se extrapolează datele experimentale pentru concentrația egală cu zero, astfel încât:

$$k_e = \lim_{m \rightarrow 0} (\theta_e/m) \quad (I.293)$$

Deci se reprezintă grafic valorile  $\theta_e/m$ , obținute experimental pentru soluții ale substanței etalon de diverse concentrații cunoscute  $m$  și se extrapolează dreapta obținută pentru valoarea  $m=0$ , când se obține valoarea  $k_e$ . Se fac determinări osmoscopice pentru soluții ale substanței de studiat, la mai multe concentrații cunoscute  $c_g$ . Cum  $m=c_g/M_2$ , rezultă că, în acest caz:

$$\theta_e = k_e (c_g/M_2) = k_g c_g \quad (I.294)$$

unde

$$k_g = (k_e/M_2) \quad (I.295)$$

valoarea riguroasă a constantei  $k_g$  se poate obține extrapolând datele experimentale ( $\theta_e/c_g$ ) în funcție de  $c_g$  la concentrație egală cu zero, adică:

$$k_g = \lim_{c_g \rightarrow 0} (\theta_e/c_g) \quad (I.296)$$

Din relațiile discutate rezultă că masa molară a substanței studiate se va calcula astfel:

$$M_2 = \frac{k_e}{k_g} = \frac{\lim_{m \rightarrow 0} (\theta_e/m)}{\lim_{c_g \rightarrow 0} (\theta_e/c_g)} \quad (I.297)$$

Diferența de temperatură  $\theta_e$  este proporțională cu diferența de rezistență electrică  $\Delta R$  dintre cele două termistoare, care se citește practic ca o diviziune  $\phi$  la instrumentul de măsurare a temperaturii. Deoarece o parte din căldură se pierde prin efect electric, iar coeficienții termici ai rezistenței termistorului, la temperatura de lucru, nu sunt cunoscuți cu precizie, toate constantele și factorii de proporționalitate se combină într-o constantă de calibrare  $k_{\text{calibrare}}$ , astfel încât se poate scrie dependența  $\phi = (k_{\text{calibrare}} \cdot m)$  și ecuația se face similar, numai că în acest caz apare  $\phi$  în loc de  $\theta_e$ .

### **Aparatura și modul de lucru**

Osmometrul cu presiune de vaporii cuprinde, în principiu, două părți: a) celula de măsură izolată care se poate termostata și b) blocul electronic de conversie și înregistrare a diferenței de temperatură. O variantă a acestui tip de aparat este osmometrul cu pre-

silne de vapori tip KNAUER (Germania), în cele ce urmează prezentăm principiul de lucru a acestui aparat, principiu valabil pentru orice aparat de construcție similară. Celula de măsurare (prezentată schematic în figura 175) conține o cantitate mică de solvent, care se menține printr-un sistem de termostatare electrică, la o temperatură riguros constantă. Pentru intrarea aparatului în regim de lucru, este necesar un minimum de timp de circa o oră la temperatura de lucru, aleasă cam ca cea cca 15°C mai mică decât temperatura de fierbere a solventului pur, se stabilește o presiune de vapori  $P_1^0$  a solventului „C”, două termistoare introduse în celulă acționează ca senzori de temperatură  $T_1$  și ajutorul a două seringi în care se adăugă solvent termostatat la temperatura de lucru, se pune câte o picătură de solvent, la aceeași temperatură, pe fiecare dintre cele două termistoare. Cele două picături la temperatura celulei sunt în echilibru cu mediul înconjurător diferența dintre cele două picături fiind egală cu zero.

Se înlocuiește apoi una dintre picături cu o picătură de soluție de o concentrație dată (substanța etalon sau substanța de studiat) care conform legii lui Raoult, va avea o presiune de vapori mai scăzută. O cantitate de solvent din faza de vapori va condensa și prin căderea de condensare eliberată, picătura de soluție se va încălzi până ce presiunea sa de vapori va corespunde presiunii de vapori a vaporilor din celulă. Ca urmare apare o diferență de temperatură  $\theta$ , între cele două termistoare. Această diferență de temperatură se înregistrează cu ajutorul unui instrument electronic de măsurare a temperaturii, atașat celulei de măsură (figura 176, b),

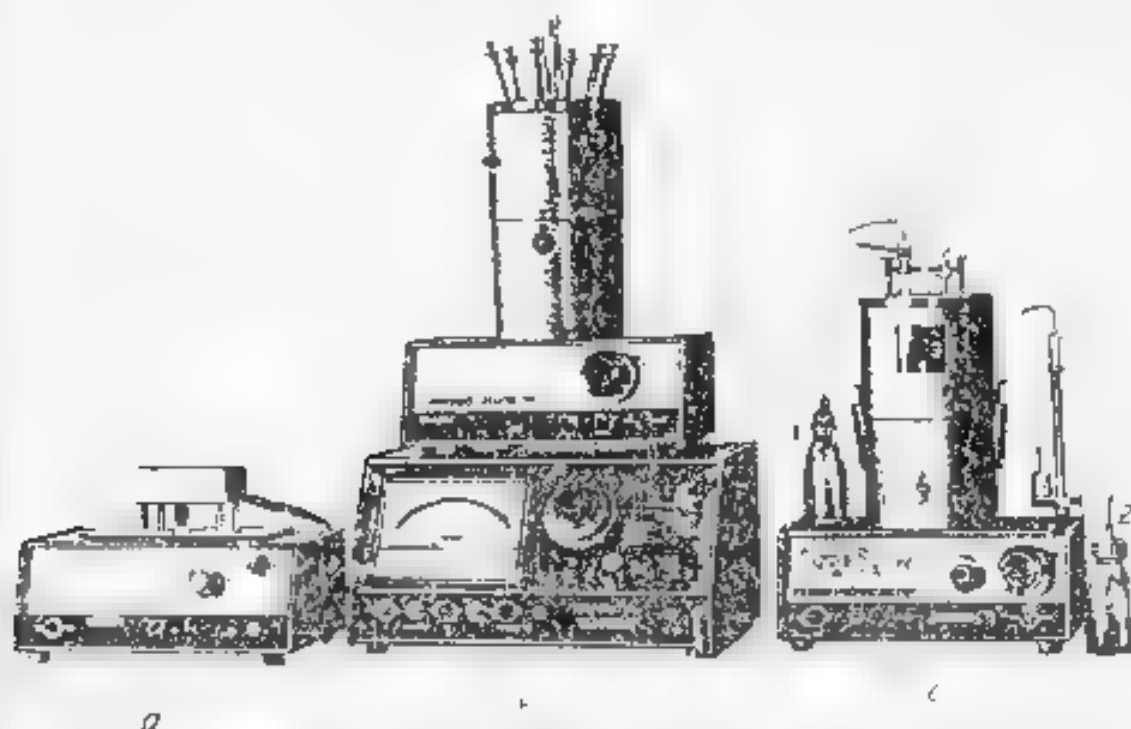


Fig. 176 Sistem complet de determinare a masei moleculare tip KNAUER a — unitate de răcire termoelectrică b — osmometru cu presiune de vapori atașat la instrumentul universal de măsurare a temperaturii, c — osmometru cu membrană

citind pe scală un număr corespunzător de divizii  $\varphi$ . Citirile se fac după o perioadă constantă de timp (cca 6 min).

Experiența constă în două serii de determinări, una pentru soluțiile substanței etalon și alta pentru cele ale substanței de studiat. Pentru aceasta se prepară minimum patru soluții în benzen ale unei substanțe etalon (de exemplu benzil, cu  $M = 210,23 \text{ g/mol}$ ), de molalități riguros cunoscute, cuprinse între 0,005 și 0,02 care se introduc în cele 4 seringi în capul celulei de măsură, alături de cele două seringi cu benzen pur. După ce s-a fixat punctul zero al instrumentului, operațiunile pentru care pe cele două termistore se pune solvent pur, pe unul dintre termistore se pune o cantitate de soluție cea mai diluată a substanței etalon și se măsoară denivelarea  $\varphi$ , în maniera descrisă mai sus, determinările repetându-se de două-trei ori. Se procedează la fel pentru celelalte soluții etalon, alese în ordine de creștere a concentrației lor. Cu datele obținute se trasează o curbă de etalonare în coordonate  $\varphi - m$  (divizii/molalitate). După obținerea datelor pentru curba de etalonare se fac, în aceeași manieră de lucru, determinări pentru soluțiile substanței de analizat (tristearina sau fracțiuni de polistiren cu masă moleculară mică, până la cca 30 000), preparând soluții de concentrații cunoscute, cuprinse între 0,2 și 2 g la 100 ml benzen.

### Interpretarea rezultatelor și calculul masei molare

Pentru calculul masei molare a tristearinei (deci în general a unei substanțe cu  $M > 1000$ ) se utilizează metoda simplă care conduce la ecuația (1292). Se va trasa graficul  $\varphi - m$  (figura 177) pentru substanța etalon (benzil) în benzen și din aceasta cură se va citi, prin interpolare, valoarea molalității corespunzătoare soluției de tristearina în benzen, pentru care s-a măsurat o valoare anumită  $\varphi$ , la o concentrație dată  $c_x$ . Valoarea  $M_2$  a tristearinei se va calcula ca mai e arătat ca a mai multor determinări.

Pentru substanțe cu mase molare mai mari (fracțiuni de polistiren cu mase molare mai mari de cca 30 000) se va utiliza metoda

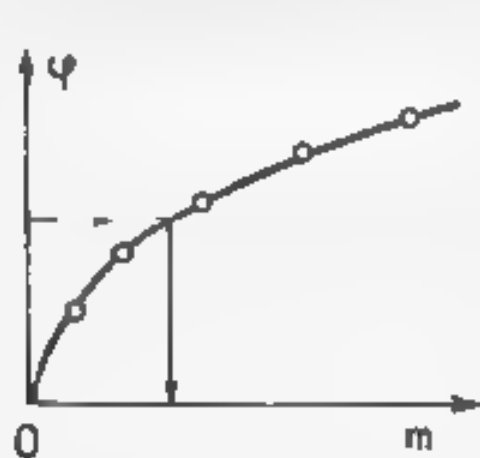


Fig. 177. Curbă de etalonare pentru determinarea masei molare

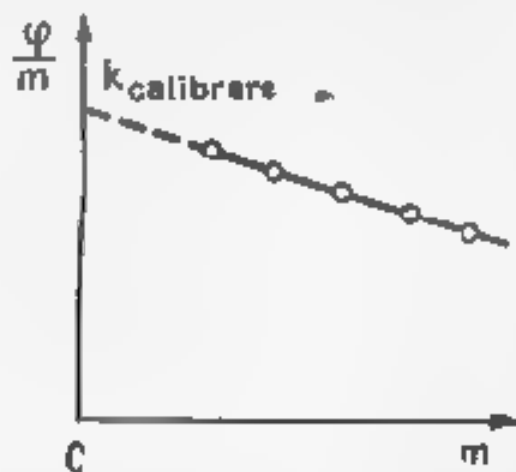


Fig. 178. Determinarea constantei de calibrare  $k_{\text{calibrare}}$

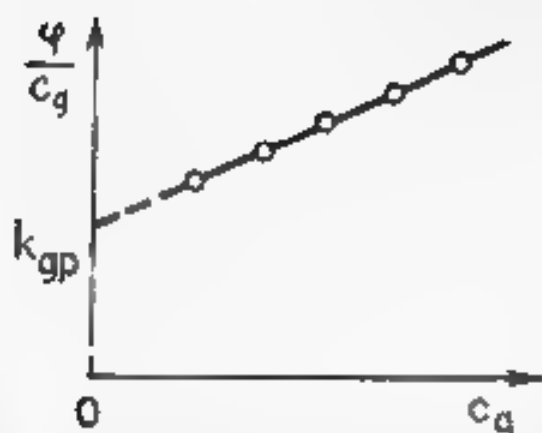


Fig. 179 Determinarea constantei  $k_{gp}$

de calcul, ce conduce la ecuația (I 297). Pentru aceasta se reprezintă grafic  $\varphi/m$  în funcție de  $m$  (figura I.78) pentru substanța etalon și se extrapolează dreapta obținută pentru  $m=0$ , când se obține  $k_{calibrare}$ . Pentru polistiren se reprezintă valorile  $\varphi/c_g$  în funcție de  $c_g$  și se extrapolează valorile obținute pentru  $c_g=0$ , obținând în acest fel constanta corespunzătoare  $k_{gp}$  (vezi figura I.79). Valoarea masei molare a polimerului  $M_2$  este o masă molară medie numerică și se calculează cu ecuația (I 297):

$$\overline{M}_n = k_{calibrare}/k_{gp} = \lim_{m \rightarrow 0} (\varphi/m) / \lim_{c_g \rightarrow 0} (\varphi/c_g) \quad (I\ 298)$$

## Lucrarea 4

### Crioscopia la substanțe micro- și macromoleculare

#### Aspecte teoretice

Metoda crioscopică de determinare a masei molare a substanței dizolvate are la bază ecuația (I 204):

$$\theta_c = k_c \cdot m = k_c \cdot 1000 \text{ g}_2/M_2 \cdot g.$$

unde  $k_c$  — constanta crioscopică a solventului utilizat,  $m$  — molaritatea soluției,  $M_2$  — masa molară a substanței dizolvate. Alegerea solventului trebuie să se facă în așa fel încât să asigure o dizolvare la nivel molecular a substanței date, chiar la temperaturi scăzute, mai coborâte decât temperatura de congelare a solventului pur, fără pericolul de a se realiza asocieri moleculare sau separarea substanței dizolvate. Pentru mărirea preciziei determinărilor se utilizează un solvent cu constanta crioscopică mare, dar care să nu aibă o căldură latentă de topire  $\Delta H_{top}$  prea mică, o valoare mică a  $\Delta H_{top}$  ar face dificilă obținerea valorii corecte a punctului de congelare, deoarece, în acest caz, căldura degajată la congelare ar fi prea mică și nu ar compensa fenomenul de subrăcire care are loc. Se impun folosirea unor solvenți de puritate mare (crioscopici) și o

pari care avansata a probei de analizat, deoarece prezintă un număr unitar cu mase molare mici chiar și în concentrații foarte mari, determinarea rezultatelor marimea maximă este 100 o proprietate calitativă. Denumirea de masa moleculară se poate fi determinată prin cunoscuta pondă  $m$  și valoarea  $q$  pentru molaritate  $m = 1000$  (deoare obținem și fracțiuni de polimeri cu masa moleculară mică) dar a se utiliza un sistem electronic de determinare a variațiilor de temperatură. Într-un termometru la care temperatura este măsurată prin rezistența este posibil să se realizeze măsurări precise (1292) și (1297).

### Aparatura, modul de lucru și calcule

Dacă pentru o substanță cu masă molară mică (50-100) se poate utiliza crioscopul Beckmann prevăzut cu un termometru Beckmann pentru măsurarea variațiilor de temperatură (16 p. 137) pentru substanțe cu mase molare de ordinul  $10^4$  sau  $10^5$  este necesară utilizarea unui aparat prea mică și reclama utilizarea unor senzori de precizie pentru măsurarea variațiilor de temperatură. Un aparat prevăzut cu un termometru este crioscopul KNAUER (Germannia) prevăzut cu un senzor special termometric la temperaturi scăzute și conectat la un termistor (figura 176, a), și un sistem electronic de înregistrare a variațiilor temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur. În fiola de măsură se pune solvent (de exemplu benzen) și se realizează răciră până la temperatura sa de congelare, când cu ajutorul potențometrului (figura 176, b), se înregistrează variația măsurare a temperaturii la vizionarea zero. De menționat că datorită fenomenului de subracare poate avea loc la un anumit scadar temperaturii sub cea de congelare a solventului pur și atunci când aceasta temperatură revine la o valoare constantă temperatura de congelare a solventului pur.

Se prepară soluții ale substanței etalon (de exemplu benzil în benzen) de molarități cunoscute  $m$ , se introduce în fiola de măsură și după atingerea temperaturii de congelare se măsoară variația  $q$  a senzorului crioscopic care se înregistrează cu o valoare  $q$  pe senzor instrumentului de măsură. Din cauza  $q$  va crește cu cât soluția este mai concentrată. Cu acești date experimentale se trasează graficul  $q$  în funcție de  $m$  (vezi metoda clasică de determinare a temperaturii anterioare). Se prepară soluții de concentrații cunoscute  $m_2$  legând substanța dizolvată în 1000 g solvente de substanța cu masă moleculară cunoscută (de exemplu în cazul de polistiren cu masă molară de până la cea 50 000) și se procedează la măsurarea variației  $q$  corespunzătoare la crioscopul KNAUER. Masura  $q$  se înregistrează pe termistor și se calculează media molară  $\overline{M}_n$  și se calculează cu ecuația (1297), adaptată pentru crioscopie

$$\overline{M}_n = k_1 \cdot \frac{1}{\ln(q_2)} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \ln(q_1) \quad (1297)$$

## 1.1.2.3. Determinarea unor parametri structurali termodinamici din măsurători în soluții macromoleculare

Proprietățile unei substanțe macromoleculare sunt determinate de compoziția chimică și structura sa moleculară. Pentru o compoziție chimică dată caracteristica fundamentală care determină proprietățile polimerului va fi structura sa moleculară. Aceasta se referă la două aspecte majore: a) forma și dimensiunea moleculară care include masa moleculară, distribuția maselor moleculare (DMM) și ramificarea și b) flexibilitatea moleculară. Flexibilitatea mare a catenelor macromoleculare determină polidispersia formei macromoleculare din cauza prezenței mai multor conformații pentru aceeași macromoleculă. Aceasta se caracterizează în literatura de specialitate prin următoarele dimensiuni medii: a) distanța medie dintre capetele catenei macromoleculare  $\bar{h}_m$  definită sub formă  $\bar{h}_m = (\bar{h}^2)^{1/2}$  unde  $\bar{h}^2$  este distanța pătratică medie între capetele catenei macromoleculare și b) raza de rotație  $R_g$  definită astfel:

$$R_g = (\bar{R}^2)^{1/2} = (\sum r_i^2/n)^{1/2} \quad (1.300)$$

unde  $R$  — raza de rotație pentru o singură conformație,  $r_i$  — distanța dintre centrul de masă la  $i$ -care element de masă  $n$  — numărul elementelor de masă ale catenei (eg. — practic, cu numărul de legături ale catenei macromoleculare). Cele două caracteristici ale structurii moleculare influențează în mod direct forțele de coeziune între macromolecule și direct macromolecule și a mediului de solvent (caracterizate prin coeficienți viriali  $A_2, A_3, \dots$ ), densitatea de împachetare (cristalinitatea potențială) și mobilitatea moleculară (tranzitibilitate fază) și indirect controlează morfologia polimerului și fenomenele de relaxare.

Dintre metodele de studiu al macromoleculelor în soluție care permit determinarea parametrilor structurali termodinamici fundamentali ai polimerilor (masă moleculară medie, coeficienți viriali, raza de rotație) cele mai utilizate sunt presiunea osmotică, difuziunea lumii și viscozimetria, pe care le prezentăm în lucrările practice expuse mai jos.

## Lucrarea 5

### Determinarea masei molare medii numerice

și a coeficienților viriali din măsurători de presiune osmotică

Presiunea osmotică este forța care împinge lichidul din soluție în solvent lichid pur în prezența unei membrane semipermeabile și este o proprietate coligativă. Dacă o soluție lichidă a substanței 2 este separată de solventul pur corespunzător 1 printr-o membrană care este permeabilă numai pentru molecule de solvent, a unei taze cu solvent lichid pur și o tază cu substanță 2, atunci moleculele de solvent vor trece prin membrană din tază cu solvent pur în tază cu soluție

până la atingerea unui echilibru numit echilibru osmotic. Acest proces poate fi contrabalansat aplicând o presiune deasupra soluției, care să fie mai mare cu valoarea  $\Pi$  (presiunea osmotică) decât presiunea deasupra solventului.

Tratarea termodinamică a fenomenului osmotic are la bază faptul că la atingerea echilibrului între cele două faze potențialul chimic al solventului din soluție  $\mu_1$  trebuie să devină egal cu cel al solventului din faza cu solvent pur  $\mu_1^0$ , adică:  $\mu_1 = \mu_1^0$ . Exprimând cele două potențiale chimice pentru o soluție cu comportare ideală, în funcție de  $T$ ,  $P$  și compoziție, rezultă următoarea expresie pentru presiunea osmotică  $\Pi$ :

$$\Pi = -RT \ln X_1 / \bar{V}_{m1} \quad (1.301)$$

unde:  $\bar{V}_m$  — volumul molar parțial al solventului,  $X_1$  — fracția molară a solventului în soluția dată. Dacă soluția este diluată, volumul molar parțial al solventului poate fi înlocuit cu volumul său molar în stare pură  $V_{m1}$ . Astfel ecuația (1.301) se poate rescrie, după înlocuirea fracției molare a solventului cu cea a substanței dizolvate, sub forma:

$$\Pi = -RT \ln (1 - X_2) / V_{m1} \quad (1.302)$$

Dar pentru soluții diluate ( $X_2$  mic) logaritmul se poate dezvolta în serie, din care, reținând doar primul termen și anume  $-X_2$ , ecuația de mai sus devine:

$$\Pi = (RT / V_{m1}) \cdot X_2 \quad (1.303)$$

Această ecuație exprimă faptul că presiunea osmotică este o proprietate coligativă a soluției, valoarea sa depinzând de fracția molară a substanței dizolvate,  $X_2$  și nu de natura substanței dizolvate. Deoarece legătura dintre fracția molară a solvitului  $X_2$  și concentrația soluției, exprimată în moli pe unitatea de volum  $C_2$ , se poate scrie sub forma:

$$C_2 = n_2 / V = n_2 / (n_1 \cdot V_{m1} + n_2 \cdot V_{m2}) = X_2 / (X_1 \cdot V_{m1} + X_2 \cdot V_{m2})$$

rezulta ca pentru soluții diluate ( $X_2 \ll X_1$ ) această ecuație se poate scrie simplu:  $C_2 = X_2 / V_{m1}$ , ceea ce permite reformularea ecuației (1.303) și anume:

$$\Pi = RT \cdot C_2 \quad (1.304)$$

Relația (1.304) este valabilă deci pentru soluții diluate cu comportare ideală și se poate scrie astfel încât să evidențieze masa moleculară a substanței dizolvate  $M_2$ :

$$\Pi = RT (n_2 / V) = RT (g_2 / M_2) / V \quad (1.305)$$

Rezultă că:

$$M_2 = RT g_2 / \Pi \cdot V \quad (1.306)$$

adică masa moleculară a unei substanțe 2 se poate obține măsurând presiunea osmotică la temperatura  $T$  a unei soluții a acestei substanțe ce conține o masă  $g_2$  de substanță dizolvată în volumul  $V$  de soluție. Rescriind ecuația (1.305) sub forma



$$\Pi (g./V) \cdot RT/M_2 \text{ sau } \Pi/c = RT/M_2 \quad (1.307)$$

unde  $c$  reprezintă concentrația în unități de masă pe unitatea de volum, rezulta că raportul  $\Pi/c$  va avea o valoare constantă pentru o anumită substanță, la o temperatură dată  $T$ .

Pentru soluții macromoleculare se constată că ecuația (1.307) nu este aplicabilă nici la concentrații mici ale substanței dizolvate. Aceasta se explică prin prezența unor interacțiuni între molecule, chiar în soluții diluate. În acest caz raportul  $\Pi/c$  depinde de concentrația soluției  $c$ , această dependență putând fi exprimată prin seria virială

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left[ \frac{1}{M_2} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right] \quad (1.308)$$

unde  $A_2, A_3, \dots$  sunt coeficienți viriali (al doilea, al treilea etc.) care reflectă prezența interacțiunilor în soluția macromoleculară, exprimând mărimea abaterii comportării soluției de la idealitate. De menționat că în literatura de specialitate se utilizează și forma:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + B_2 c + B_3 c^2 + \dots \quad (1.309)$$

sau

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} [1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots] \quad (1.310)$$

$B_2, B_3, \dots$  sau  $\Gamma_2, \Gamma_3, \dots$  fiind, de asemenea, denumiți coeficienți viriali. Se observă ușor că între cele trei tipuri de coeficienți viriali există relația:

$$B_2 = RT \cdot A_2 = RT \cdot \Gamma_2 / M_2 \quad (1.311)$$

Dacă abaterea de la idealitate nu este prea mare, atunci se rețin doar primii doi termeni ai seriei viriale, astfel încât ecuația (1.309) devine:

$$\Pi/c = (RT/M_2) + B_2 c \quad (1.312)$$

ceea ce reprezintă o dependență liniară în coordonatele  $(\Pi, c)$  (fig. 1.80). Din originea la origine a acestei drepte se obține măsura molară medie numerică, iar din panta dreptei al doilea coeficient virial  $B_2$ . Deci raportul  $RT/M_2$  reprezintă limita raportului  $\Pi/c$  pentru  $c \rightarrow 0$ . Valoarea determinată și măsurată osmotică răsărită. Metoda presării osmotice s-a dezvoltat în legătură cu aplicabilitatea sa la substanțe macromoleculare și nu la substanțe micromoleculare, deoarece numai în cazul dimensiunilor mari ale moleculelor solvite se poate confecționa o membrană care să fie permeabilă, în principiu, doar pentru moleculele de solvent. Dacă o parte din fracțiunile cu masă moleculară foarte mică ale unui polimer polidispers trec prin membrana semipermeabilă, atunci valoarea masei molare medii numerice obținute corespunde moleculelor care nu au trecut prin membrana semipermeabilă. Utilizarea măsurătorilor osmotice la soluții de

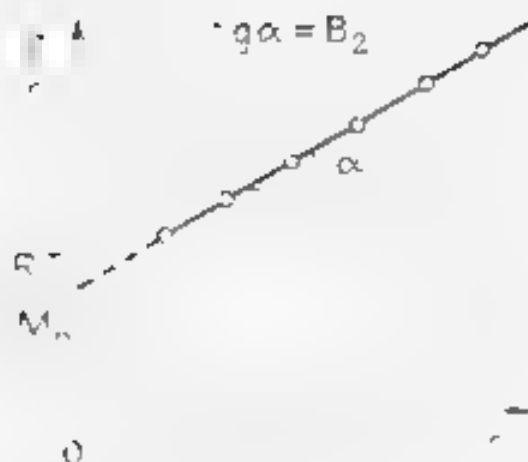


Fig. 180 Determinarea valorii masei moleculare și a coeficientului virial din osmometrie

polimeri conduc atât la obținerea valorii masei moleculare medii numerice  $\overline{M}_n$ , cât și a celui de al doilea coeficient virial ( $A_2$ ,  $B_2$  sau  $\Gamma_2$ )

### Aparatură și mod de lucru

În măsurătorile experimentale de presiune osmotică se pot utiliza metode statice sau dinamice. În metoda dinamică trecerea solventului prin membrană poate fi contrabalansată aplicând o presiune exterioară deasupra compartimentului cu soluție; presiunea necesară pentru a opri trecerea solventului prin membrană va reprezenta tocmai presiunea osmotică  $\pi$ . Deși această metodă este rapidă, ea presupune o celulă complexă care trebuie să fie perfect etanșă. În metoda statică clasică solventul diluează prin membrană din compartimentul cu solvent pur în compartimentul cu soluție până când înălțimea lichidului din capilară nu mai variază. Dezavantajul acestei metode este că, în mod obișnuit, echilibrul se atinge în câteva zile.

O metodă mai rapidă este așa numita metodă «a sumei pe jumătate» (half-sum Method) care necesită cca o oră pentru atingerea echilibrului. Literatura de specialitate descrie o gamă largă de osmometre, de la o construcție foarte simplă până la cea mai complexă. În lucrarea de față se propune utilizarea osmometrului cu membrană tip KNAUER (Germania) prezentat în Fig. 176. Osmometru electronic cu membrană tip KNAUER constă într-o celulă riguros termostată, împărțită în două compartimente cu ajutorul unei membrane semipermeabile. Dacă partea inferioară (care este închisă) se umple cu solvent, iar partea superioară (care este deschisă) se umple cu soluție de cercetat, după un timp destul de scurt, în partea inferioară va exista o presiune osmotică proporțională cu concentrația soluției. Partea inferioară a celulei este prevăzută cu o membrană sensibilă care se deformează sub acțiunea presiunii. Membrana este conectată la un sistem de detectare electronică.

Etalonarea se realizează cu un dispozitiv special, care permite acționarea asupra membranei senzor cu o presiune de o anumită valoare. Aparatul permite măsurarea presiunii osmotice a tuturor



## Lucrarea 6

Determinarea masei molare,  
a coeficienților viriali și a formei  
și dimensiunilor macromoleculelor în soluție  
Metoda difuziei luminii

### Aspecte teoretice

Valoarea intensității luminii difuzate de o soluție depinde de mărimea și forma moleculelor substanței dizolvate. Teoria care descrie relația dintre intensitatea luminii difuzate și masa moleculară a substanței dizolvate se poate aplica în egală măsură atât moleculelor mici, cât și celor mari, dar efectele produse de moleculele cu masa moleculară mică sunt slabe și se pot măsura cu o precizie foarte mică.

Ca urmare, metoda difuziei luminii s-a dezvoltat numai în procesul căutării noilor cai de cercetare a proprietăților polimerilor. Aceasta este una dintre cele mai alevate metode fizice de evaluarea masei moleculare, a formei și a dimensiunilor macromoleculelor în soluție, dat fiind că proprietatea care se măsoară (intensitatea luminii difuzate) crește o dată cu creșterea masei moleculare. Metoda a fost propusă de Debye în 1944 și, de atunci, a fost folosită cu mult succes în fizicochimia soluțiilor de macromolecule.

Difuzia luminii apare ca rezultat al existenței neomogenității optice a mediului difuzat. În cazul soluțiilor neomogenitatea optică este provocată de fluctuația permittivității electrice, provocată de fluctuația sarcinilor electrice, datorată suferinșilor fluctuației densității moleculelor în soluție omogenă, cauza suferinșilor optici fiind, în acest caz, difuzia luminii, este fluctuația în amplitudinea concentrației componentilor soluției.

Teoria lui Rayleigh privind difuzia luminii pentru gazele ideale deosebirea ca intensitatea luminii difuzate de o particulă este proporțională cu masa moleculară a particulei difuzate, adică

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2\pi^2 (n^2 - n_0^2)^2 n_0^2 d^2 n^2}{N_A^2 r^2} \quad (1.313)$$

unde  $I$  este intensitatea luminii difuzate,  $I_0$  este intensitatea luminii incidente,  $n$  este indicele de refracție al mediului difuzat,  $n_0$  este indicele de refracție al mediului incident,  $d$  este unghiul dintre linia de observație și direcția incidentă,  $r$  este distanța de la sursa incidentă de rază la observator,  $N_A$  este numărul lui Avogadro,  $n^2$  este indicele de refracție al mediului difuzat,  $n_0^2$  este indicele de refracție al mediului incident,  $d$  este unghiul dintre linia de observație și direcția incidentă,  $r$  este distanța de la observator la particulă difuzantă,  $c$  este concentrația particulelor,  $g/m^3$ .

Această teorie imaginează gazul ca un număr mare de particule independente într-un spațiu vidat.

Pentru soluțiile de macromolecule ideale ecuația (1.313) devine

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2\pi^2 (n^2 - n_0^2)^2 n_0^2 (n - n_0)^2 M c}{N_A^2 r^2} \quad (1.314)$$

adică apare suplimentar termenul  $n_0$  — indicele de refracție al solventului, datorită faptului că macromoleculele sunt introduse în solvent și nu în vid, cum s-a admis în cazul gazelor ideale.

Teoria difuziei luminii pentru soluțiile reale de macromolecule a fost dezvoltată de Einstein și Debye, care au ajuns la următoarea relație:

$$\frac{I_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{N_A \lambda^4 r^2 \left( \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \right)} \quad (1.315)$$

în care mărimile au semnificațiile cunoscute, iar  $A_2$  și  $A_3$  sunt al doilea și, respectiv, al treilea coeficient virial care caracterizează interacția solvent—solvit.

În ecuația (1.315) termenii se pot grupa astfel:

$$\frac{2\pi^2 n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \lambda^4} = K \text{ (constanta optică)} \quad (1.316)$$

$$\frac{r^2 I_\theta}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} = R_\theta \text{ (raportul Rayleigh)} \quad (1.317)$$

încât obținem

$$R_\theta = \frac{K c}{\left( \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \right)} \quad (1.318)$$

sau

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \quad (1.319)$$

Reprezentând grafic  $Kc/R_\theta$  în funcție de  $c$ , obținem o dreaptă din a cărei ordonată la origine se determină valoarea masei moleculare, iar din panta dreptei — al doilea coeficient virial  $A_2$ .

Ecuația (1.319) este însă valabilă pentru particule relativ mici. Demonstrația pentru obținerea unei relații, valabile pentru particule mari, se bazează pe introducerea unei funcții de interferență internă  $P_\theta$ , aparută din cauza interferenței distructive între razele difuzate de diferitele puncte ale particulei mari. Acesta face ca intensitatea luminii difuzate de particula mare să fie mai mică decât în absența interferenței interne. Valoarea lui  $P_\theta$  este dată de ecuația:

$$P_\theta = \frac{R_\theta}{R_{\theta_0}} \quad (1.320)$$

care se poate scrie în funcție de raza de girație  $R_G$  astfel.

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.321)$$

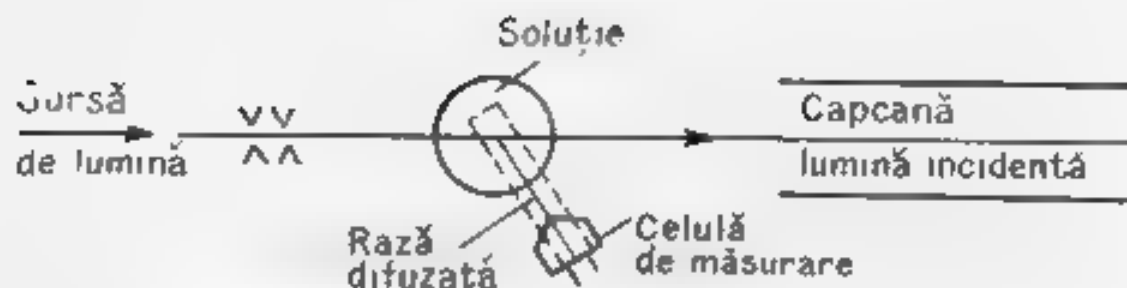


Fig. 181 Diagrama schematică a aparatului SO FICA

Pentru particule mari ecuația (1.319) devine:

$$\frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M_w P_0} + 2 A_2 c \quad (1.322)$$

sau, ținând seama de ecuația (1.321):

$$\frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_w} \cdot \frac{16\pi^2}{3 \cdot 2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2 A_2 c \quad (1.323)$$

unde  $\bar{M}_w$  - masa moleculară medie gravimetrică,  $R_G$  - raza de girație a particulei difuzante.

Ecuația (1.323) face deci posibilă determinarea, în plus, a dimensiunii macromoleculei în soluție.

Determinarea experimentală a constă în măsurarea distribuției unghiulare a luminii difuzate de către soluția care se iluminează cu lumina monocromatică. Aparatul care poate fi folosit pentru acest scop este fotogoniodifuziometrul tip SO FICA. Figura 1.81 reprezintă o diagramă schematică a acestui aparat.

Sursa de lumină este o lampă cu vapori de mercur de la care, utilizând filtre, putem obține radiație monocromatică cu  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  sau  $5461 \text{ \AA}$ .

Detectorul este un fotomultiplicator fixat pe un suport care poate fi rotit în jurul celulei cu soluția difuzantă. În acest fel intensitatea luminii difuzate poate fi măsurată la orice unghi.

Intensitatea luminii difuzate de solvent trebuie scăzută din cea difuzată de soluție, deoarece toate ecuațiile teoretice conțin diferența dintre intensitatea luminii difuzate de soluție și de solvent.

Dintre factorii care apar în ecuația (1.323) distanța  $r$  de la fotomultiplicator la camera care conține soluția difuzantă este o constantă a instrumentului, iar volumul soluției în care are loc difuzia este cunoscut.

Factorul foarte important  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  - incrementul indicelui de refracție, se poate determina cu ajutorul refractometru-  
lar diferențial sau al interferometrului și este specific unei perechi de solvent-solvit. Căutatea finală din măsurătorile de difuzie a luminii este raportul Rayleigh  $R_0$  (vezi ecuația (1.317)), ceea ce implică cunoașterea distanței  $r$ , a unghiului  $\theta$ , a intensității luminii

la  $I_0$  și  $I_9$  a surselor intensități difuzate la diferite unghiuri  $\theta$ ,  $\theta_0$ .

Practic, însă, se determină intensitățile lumini difuzate de o substanță etalon și de soluția substanței de studiat și în acest caz

$$\frac{R_\theta \text{ soluție}}{R_\theta \text{ etalon}} = \frac{I_\theta \text{ soluție}}{I_\theta \text{ etalon}} \quad (1.324)$$

dat fiind că se folosește aceeași sursă de lumină incidentă și aceleași condiții experimentale.

Raportul Rayleigh pentru etalon este cunoscut și prin armare se poate calcula  $R_\theta$  soluție din ecuația (1.323).

Pentru calcularea parametrilor molecule cu ajutorul ecuației (1.323) se folosește, curent, metoda Zimm, care permite extrapolarea datelor obținute la  $\theta=0$  și  $c=0$ . Se reprezintă grafic  $Kc/R_\theta$  în funcție de  $\sin^2(\theta/2) + ac$ , unde  $a$  este o constantă arbitrar aleasă pentru a obține un grafic clar. Un exemplu de acest tip grafic este arătat în figura 1.82. Conform acestui grafic, obținem două drepte de dreapta. Extrapolând la  $\theta=0$ , rezultă dreapta  $Kc/R_\theta$  în funcție de  $ac$ , din ordonata la origine a acestei drepte găsim valoarea  $M_w$ , iar din panta sa, valoarea coeficientului  $A_2$ . Extrapolând la  $c=0$ , obținem dreapta  $Kc/R_\theta$  în funcție de  $\sin^2 \theta/2$ , din ordonata la origine a acestei drepte rezultă  $M_w$ , iar din panta ei, raza de girație. Deci reprezentarea după metoda Zimm permite determinarea masei moleculare  $M_w$ , a simetriei  $M_z$ , a celui de al doilea coeficient virial  $A_2$ , precum și a razei de girație, fără a fi nevoie premise în legătură cu formă macromoleculei în soluție.

### Partea experimentală

Se prepară 5 soluții de P.C.V. în ciclohexanonă de concentrații variind între 0,1 și 0,5 g/dl. Pentru solvirea polymerului se utilizează

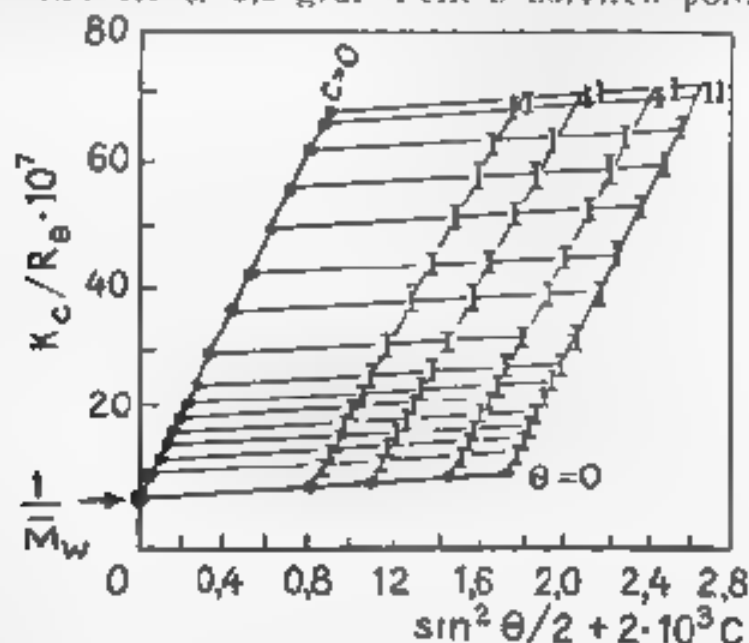


Fig. 1.82. Diagrama Zimm

se încălzește la 60°C o jumătate de oră și se lasă sub agitare câteva ore, după care se așteapta încă o zi, pentru obținerea unei soluții adevărate

Înainte de măsurătorile de difuzie a luminii, soluțiile trebuie purificate optic, adică trebuie înlăturat praful sau alt gen de impurități cu dimensiuni mai mari decât dimensiunile proprii ale macromoleculelor și care ar afecta determinările. Purificarea optică a soluțiilor se poate face prin filtrarea lor prin cronzete G5.

Se trece apoi la măsurarea intensității luminii difuzate de către solvent și de fiecare soluție la unghiuri cuprinse între 30° și 150°

Se determină intensitatea luminii difuzate de o soluție de benzen (etalon) sau de către o sticlă difuzantă, etalonată față de benzen

Determinarea practică fiind încheiată se trece la calculul parametrilor moleculari după metoda Zimm

Pentru sistemul PCV—ciclohexanonă se dau mărimile

$$\left(\frac{dn}{dc}\right) = 0,070 \text{ (ml/g)}$$

$$n_D^{20} = 1,4503$$

$$R_\theta \text{ benzen} = 16,3 \cdot 10^{-6}$$

$$(\text{la } \lambda = 5460 \text{ Å})$$

$$i_{90^\circ}^{\text{benzen}} = \frac{i_{90^\circ}^{\text{sticlă etalon}}}{1,06}$$

Datele experimentale se centralizează într-un tabel de forma celui prezentat mai jos.

Solvent	$i_0$	$\theta, ^\circ$										
		30	37	45	60	75	90	105	120	135	142	150
$c_1$	$i_0$											
	$(1-i_0) \times \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta} = i_\theta$											
	$R$											
	$Kc/R$											
$c_2$	$\sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) + ac$											

Notă Termenul  $\sin \theta / (1 + \cos^2 \theta)$  este un factor de corecție care ține seama de variația volumului difuzant în funcție de unghiul de difuzie  $\theta$  și de polarizarea luminii difuzate



## Lucrarea 7

### Determinarea masei molare și a formei macromoleculelor în soluție din măsurători viscozimetrice

Determinările de viscozitate sunt foarte importante în studiul soluțiilor de polimeri. Utilizând măsurătorile de viscozitate se poate determina masa moleculară medie viscozimetrică  $\bar{M}_v$  și se pot trage concluzii calitative despre forma macromoleculelor în soluție.

#### Aspecte teoretice

Einstein a arătat că valoarea coeficientului de viscozitate  $\eta$  al unei suspensii diluate de sfere rigide mici, nesolvatate, este dată de

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \Phi \right) \text{ sau } \frac{(\eta/\eta_0) - 1}{\Phi} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{1}{2} \quad (1.325)$$

unde  $\eta_0$  — coeficientul de viscozitate al solventului,  $\eta/\eta_0$  — raport de viscozitate (viscozitate relativă);  $\Phi$  — volumul total al sferelor suspendate în celula suspensiei. Cantitatea  $(\eta/\eta_0) - 1 = \eta_{sp}$ , care apare în ecuația teoriei viscozității soluțiilor, este numită viscozitate intrinsecă (de viscozitate) specifică. Raportul  $\eta_{sp}/c$  este denumit indice de viscozitate (viscozitate redusă).

În cazul soluțiilor de polimeri, nu este posibilă calcularea volumului ocupat de polimer astfel încât concentrațiile sunt, în general, exprimate în funcție de masa polimerului pe unitatea de volum (obișnuit 100 ml). Este necesară extrapolarea valorii  $\eta_{sp}/c$  la concentrație egală cu zero, deoarece raportul depinde de concentrație. Graficele  $\eta_{sp}/c$  în funcție de  $c$  sunt, în general, liniare la concentrații mici și valoarea extrapolară  $[\eta]$  este numită indice intrinsec de viscozitate sau viscozitate intrinsecă.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) \quad (1.326)$$

unde  $c$  este numărul de grame de polimer în 100 ml de soluție.

Pentru a arăta că  $\eta_{sp}/c$  și  $\frac{1}{c} \ln (\eta/\eta_0)$  conduc la aceeași valoare pentru  $c = 0$ , funcția logaritmică poate fi dezvoltată în serie

$$\ln (\eta/\eta_0) = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \dots \quad (1.327)$$

Deoarece termeni de ordinul doi în  $\eta_{sp}$  și de ordin superior se pot neglija în raport cu primul termen, când concentrația tinde la zero, funcțiile date în ecuația (1.326) se extrapolează la aceeași valoare.

Relații dintre indicii de viscozitate intrinsecă și masa moleculară este exprimată prin următoarea ecuație:

$$[\eta] = KM^a$$

(1.328)

numită ecuația Mark-Houwink. Exponentul  $a$  este o funcție de geometria moleculei în soluție și variază de la 0,5 pentru ghemuri flexibile până la, aproximativ, 1,7 pentru molecule rigide. Constantele  $K$  și  $a$  depind de tipul polimerului, de solvent și de temperatura de lucru; valorile lor se pot determina experimental prin măsurarea viscozităților intrinseci ale unor polimeri, pentru care masele moleculare au fost determinate printr-o metoda absolută, cum ar fi presiunea osmotică, difuzia luminii sau echilibrul de sedimentare în ultracentrifugă. Valorile  $K$  și  $a$  date în tabelul 1.11 au fost obținute pe probe de polimeri fracționați.

În a doua de determinare a masei moleculare, măsurătorile de viscozitate permit obținerea unor informații asupra formei macromoleculei în soluție. O macromoleculă în soluție poate avea ca forme extreme cea de ghem dezordonat sau de baston rigid. Practic, din cauza mișcării browniene și a temperaturii flexibile, macromoleculele adoptă forme corespunzătoare diferitelor grade de răsucire a lanțului macromolecular. Într-un solvent bun, adică un solvent care are o căldură de amestecare negativă sau egală cu zero, moleculele de polimer este extinse până când viscozitatea intrinsecă are valoarea mare. Într-un solvent rău, adică în care polimerul se dizolvă cu absorbție de căldură (căldură de amestecare pozitivă), segmentele unei molecule de polimer se atrag între ele, în soluție, mai puternic decât ca moleculele de solvent să se atragă, moleculele de polimer au o formă mai compactă.

Tabelul 1.11 Parametrii ecuației (1.328)

Polimerul	Solvent	$M_w$ (g/mol)	$K$	$a$
Acetat de celuloză	Aceton	25	$1.40 \times 10^{-4}$	0.82
Polizuren	Toluen	25	$7.50 \times 10^{-4}$	0.67
Polistiren	Toluen	25	$5.7 \times 10^{-4}$	0.62
Metimetacrilat	Metanol	25	$6.14 \times 10^{-4}$	0.76
Poliizobutilenă	Toluen	20	$3.6 \times 10^{-4}$	0.64

În consecință, într-un solvent rău viscozitatea intrinsecă va fi mai mică decât într-un solvent bun.

### Aparatură și materiale

Viscosimetru, cronometru, pipete, baloane cotate, proba de polimer, toluen, metanol

### Procedeu experimental

Soluțiile de polistiren de masă moleculară necunoscută sunt preparate într-un solvent bun (toluen) și într-un solvent rău (un

amestec de toluen și metanol). Deoarece polimerul se poate dizolva destul de încet, se poate utiliza încălzirea pe baie de apă pentru a accelera dizolvarea. După dizolvarea polimerului, soluția se răcește la 25°C și se aduce la semn într-un balon cotat. Sunt necesare următoarele soluții: a) soluție de polistiren în toluen; b) soluție de polistiren în amestec de metanol-toluen (15% 85%). Viscosimetrul se spală cu amestec oxidant și solvent, după care se usucă perfect înainte de a adăuga solventul organic.

Se determină timpul de scurg al toluenului între cele două camere ale viscosimetrului și apoi aceeași mărime pentru soluția de polistiren, din ce în ce mai diluată (Diluția se obține prin adăugare de solvent la soluția anterioară).

Densitățile soluțiilor de polistiren nefiind decât puțin diferite cele ale solventului, nu este necesară determinarea lor.

Același procedeu se repetă cu soluția de polistiren în amestec metanol-toluen, iar ca rezultat se obține un amestec de solvent în acest caz. Deoarece metanolul este un nesolvent pentru polistiren, coagurarea unor mici cantități de amestec poate cauza precipitarea polimerului din soluție. Procentul de metanol necesar pentru a provoca apariția precipitării se determină în prealabil prin titrarea soluției de polistiren în toluen, cu metanol.

### Calculule

Indicele (limită) de viscozitate este calculat prin reprezentarea lorilor  $\eta_{sp}/c$  și  $(1/c) \ln (\eta/\eta_0)$  în funcție de  $c$ , pentru soluțiile de polistiren în toluen și în amestec de solventi.

Avantajul acestei duble extrapoari este că interceptul cu ordonata poate fi determinat mai precis decât la folosirea unei singure drepte.

Între punctele celor două drepte o linie  $K_1$  și, respectiv,  $K_2$ , există o relație simplă:

$$K_1 + K_2 = 0.5$$

Deoarece pentru dependența indelui de viscozitate cu concentrația, Huggins obține relația:

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + K_1 [\eta]^2 \cdot c^2$$

și:

$$\ln (\eta/\eta_0) = [\eta] \cdot c - K_2 [\eta]^2 \cdot c^2$$

Folosind valorile lui  $K$  și  $\alpha$  date în tabelul III, se poate calcula masa moleculară medie a probei de polistiren din indicele limită de viscozitate în toluen (ecuația (I.328)).

Se poate calcula acum dimensiunea medie a unei molecule de polistiren exprimată prin volumul unei molecule de polistiren cunoscând suplimentar densitatea polistirenuului.

Dacă se admite că molecula are forma sferică, se poate calcula raza acestei sfere. Lungimea unei molecule perfect întinse de poli-

stiren se poate obține presupunând că lungimea unității monomere este de 2,5 Å

Forma reală a moleculei de polistiren în soluție este intermediară între cea de sferă și cea de lanț perfect înțins, aceasta depinzând de solvent și temperatură

### **Aplicații practice**

Determinarea masei moleculare a polimerilor solubili ca polizobutilena, pol(acetilacetilital), pol(clorura de vinil) este foarte importantă, deoarece proprietățile acestor materiale depind mult de masele lor moleculare

## **Capitolul 1.4**

### **ECHILIBRUL CHIMIC**

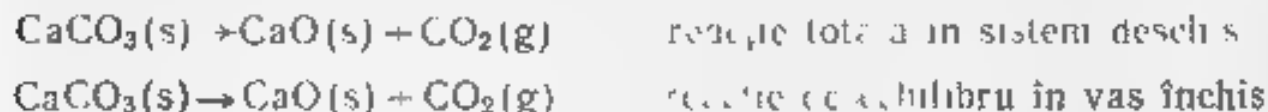
#### **1.4.1. Considerații teoretice**

O reacție chimică de forma:



poate decurge a) cu consumarea totală a reactanților  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  (dacă aceștia s-au luat în proporție stoechiometrică) și reacția se numește completă (sau totală) și b) cu formarea unui amestec care conține atât produși de reacție  $P_4$  și  $P_5$ , cât și reactanți nereacționați, astfel încât reacția este incompletă și este denumită reacție de echilibru.

Deși, în anumite condiții de presiune, temperatură și concentrație, la nivel macroscopic nu se sesizează o modificare a compoziției sistemului, au loc totuși atât reacția directă, cât și cea inversă dar cu viteze egale. O variație mică a factorilor externi poate schimba compoziția sistemului, dar revenirea la parametri inițiali conduce la regăsirea compoziției inițiale. O aceeași reacție poate fi totală sau poate atinge un echilibru, în funcție de condițiile de reacție, ca de exemplu:



Starea de echilibru se caracterizează, la temperatură și presiune constante, printr-o valoare minimă a energiei Gibbs, respectiv

prin variația nulă a energiei Gibbs de reacție  $\Delta G_r = 0$ , în timp ce pentru un proces spontan  $\Delta G_r < 0$ . Echilibrul chimic se poate caracteriza, din punct de vedere termodinamic, prin energia Gibbs de reacție sau prin potențialele chimice ale participanților la reacție  $\mu_i$ , aceste mărimi fiind corelate prin relația

$$\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i \quad (I.330)$$

unde  $\nu$  reprezintă coeficientul stoechiometric al unui participant la reacție și este pozitiv pentru produși de reacție și negativ pentru reactanți.

Pentru un sistem cu comportare neideală potențialul chimic al unei componente se poate scrie în funcție de activitatea termodinamică  $a_i$  a acestui component și de potențialul chimic standard, astfel încât, la echilibru, la  $T$  și  $P$  constante

$$\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i = 0 = \Delta G_r^0 + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} \quad (I.331)$$

unde prin  $\Pi$  s-a simbolizat produsul activităților participanților la reacție (cu aceeași specificație că  $\nu < 0$  pentru reactanți), iar  $\Delta G_r^0$  reprezintă energia Gibbs standard de reacție. Din ecuația (I.331) rezultă că:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln (\Pi a_i^{\nu_i})_{\text{ech}} \quad (I.332)$$

și având în vedere că, la  $T$  și  $P$  constante, valoarea energiei Gibbs standard de reacție este constantă, rezultă că, în aceste condiții,  $(\Pi a_i^{\nu_i})_{\text{ech}}$  const. Această valoare constantă, specifică reacției date, este tocmai constanta termodinamică de echilibru  $K_a$ .

$$K_a = (\Pi a_i^{\nu_i})_{\text{ech}} \quad (I.333)$$

care exprimă compoziția amestecului la echilibru.

Din relațiile (I.332) și (I.333) rezultă legătura dintre  $\Delta G_r^0$  și  $K_a$ :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a \quad (I.334)$$

adică, dacă se cunoaște valoarea constantei de echilibru la o temperatură dată  $T$ , se poate calcula  $\Delta G_r^0$  la această temperatură și invers, calculând  $\Delta G_r^0$  din date calorice tabelate se poate obține valoarea constantei de echilibru.

Cunoașterea valorii constantei de echilibru este de o importanță fundamentală în practica chimică, care implică cunoașterea randamentului de reacție în condiții specificate.

Determinarea constantei de echilibru la o serie de temperaturi permite evaluarea căldurii standard de reacție  $\Delta H_r^0$  prin aplicarea relației Gibbs-Helmholtz (care exprimă dependența energiei Gibbs de reacție de temperatură) în forma:

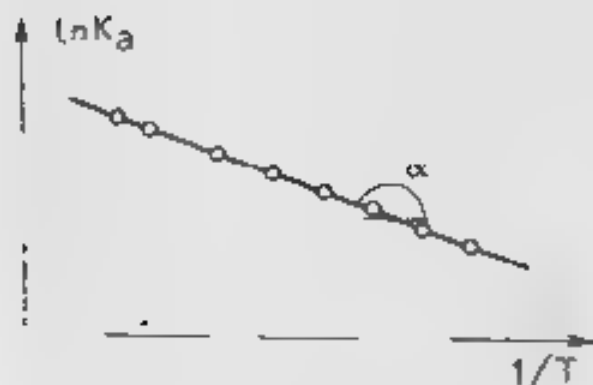


Fig. 183. Dependența constantei de echilibru de temperatură pentru cazul reacției endoterme  $\Delta H_r^0 = \text{const} = -R \lg \alpha$

$$\Delta H_r^0 = -T^2 \left[ \frac{d(\Delta G_r^0/T)}{dT} \right] = RT^2 \frac{d \ln K_r}{dT} = R \frac{d \ln K_a}{d(1/T)}$$

$$2,303 R \frac{d \ln K_a}{d(1/T)} \quad (1335)$$

Din ecuația (133) rezultă că, a) dacă reprezentarea valorii  $\ln K_a$  în funcție de  $1/T$  este o dreaptă, căldura standard de reacție este constantă pe domeniul de temperatură analizat și poate fi calculată din panta acestei drepte (figura 183), dacă nu se obține o dreaptă în aceste coordonate, ci o curbă, căldura de reacție depinde de temperatură, iar panta tangentei cu o curbă dusă la un punct dat, ceea ce corespunde la o valoare  $T$  a temperaturii, va semnifica căldura standard de reacție la această temperatură aleasă. De remarcă că, din timp ce pentru o reacție endotermă ( $\Delta H_r^0 > 0$ ) valo-

rel lui  $K_a$  crește o dată cu creșterea temperaturii pentru o reacție exotermă ( $\Delta H_r^0 < 0$ ) constanta de echilibru scade o dată cu creșterea temperaturii. Desigur că, integrarea nedelimitată a ecuației (1335) în funcție de  $1/T$  nu dă valori constante a entalpiei stingerilor, care pe domeniul dat de temperatură conduce la ecuația lui

$$\ln K_a = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + I_H \quad (1336)$$

unde  $I_H$  este constanta de integrare corespunzătoare

La integrarea ecuației (1335) între două limite finite de temperatură  $T_1$  și  $T_2$ , carenă le corespund valorile  $K_1$  și, respectiv  $K_2$ , pentru constanta de echilibru se obține ecuația

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1337)$$

dacă  $\Delta H_r^0 = \text{const}$  pe domeniul de temperatură  $T_1 - T_2$ . Ecuația (1337) permite calculul entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură din valori constante de echilibru la două temperaturi, constituind o altă modalitate de determinare a entalpiei de reacție.

Cunoașterea valorilor standard de reacție  $\Delta G_{r,T}^0$  și  $\Delta H_{r,T}^0$  pentru o temperatură dată  $T$  permite calcularea entropiei standard de reacție  $\Delta S_{r,T}^0$  la această temperatură

$$\Delta S_{r,T}^0 = \frac{\Delta G_{r,T}^0 + \Delta H_{r,T}^0}{T} \quad (1.338)$$

Dacă s-a determinat entalpia standard de reacție doar ca valoare medie pe domeniul dat de temperatură  $\Delta H_{r,T}^0$ , atunci se scrie și entropia de reacție ca valoare medie pe același domeniu  $\Delta S_{r,T}^0$ .

După starea fizică a componentelor se disting echilibre chimice omogene, când toți componentii formează o singură fază și echilibre chimice eterogene când sistemul care reacționează este format din mai multe faze. În cazul reacțiilor de echilibru în fază gazoasă la presiuni mari, activitatea unui component  $a_i$  se înlocuiește cu fugacitatea sa  $f_i$ , astfel încât valoarea constantei de echilibru corespunzătoare  $K_f$  va fi:

$$K_f = (\prod f_i^{\nu_i})_{\text{ech}} = (\prod \gamma_i^{\nu_i}) (\prod P_i^{\nu_i})_{\text{ech}} = K \cdot K_P \quad (1.339)$$

$\gamma_i$  fiind coeficienți de fugacitate, iar  $P_i$  presiunile parțiale corespunzătoare.

Dacă presiunea amestecului de gaze este mică (amestec de gaze ideale), atunci coeficienții de fugacitate sunt egali cu unitatea și ecuația constantei de echilibru se simplifică la forma care conține doar presiunile parțiale, acestea se pot scrie în funcție de fracțiile molare  $X_i$  și presiunea totală a amestecului de gaze  $P$  sau în funcție de concentrațiile  $c_i$  exprimate în număr de moli pe unitatea de volum:

$$K_f = K_P = (\prod P_i^{\nu_i})_{\text{ech}} = K_X \cdot P^{\sum \nu_i} = K_c (RT)^{-\sum \nu_i} = K_n \left[ \frac{P}{\sum n_i} \right]^{\sum \nu_i} \quad (1.340)$$

În ecuația (1.340)

$$K_X = (\prod x_i^{\nu_i}), \quad K_c = (\prod c_i^{\nu_i}) \quad \text{și} \quad K_n = (\prod n_i^{\nu_i}) \quad (1.341)$$

unde  $\sum \nu_i$  — suma algebrică a coeficienților stoechiometrici,  $i$  — numărul de moli din gazul  $i$ , aflat în amestecul de gaze la echilibru și care se poate scrie în funcție de numărul inițial de moli  $n_{0i}$  și gradul de avansare a reacției  $\xi$ :  $n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$ ;  $\sum n_i$  — numărul total de moli din amestecul aflat la echilibru.

Ecuația (1.340) arată că, dacă se cunoaște compoziția amestecului de gaze la echilibru, atunci se poate calcula constanta de echilibru a reacției date, pentru temperatura de lucru aleasă, dar și invers, adică cunoscând valoarea constantei de echilibru, se poate afla compoziția amestecului de gaze la echilibru.

Pentru reacții în sisteme omogene lichide cu comportare neideală activitățile componentelor se pot scrie astfel

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i; \quad a_i = \gamma_i' \cdot c_i \text{ sau } a_i = \gamma_i'' \cdot m_i \quad (1.342)$$

unde  $X_i$  - fracția molară;  $c_i$  - concentrația molară,  $m_i$  - molaritatea,  $\gamma_i$ ,  $\gamma_i'$  și  $\gamma_i''$  - coeficienți de activitate corespunzători. Deci în acest caz

$$K_a = (\prod \gamma_i'^n)_{\text{ech}} (\prod X_i^m)_{\text{ech}} = K_\gamma \cdot K_X \quad (1.343)$$

$$K_a = (\prod \gamma_i'^n)_{\text{ech}} (\prod c_i^m)_{\text{ech}} = K_\gamma' \cdot K_c \quad (1.344)$$

$$K_a = (\prod \gamma_i''^n)_{\text{ech}} (\prod m_i^m)_{\text{ech}} = K_\gamma'' \cdot K_m \quad (1.345)$$

Problema determinării coeficienților de activitate este dificilă în cazul soluțiilor lichide și va fi tratată mai departe, depinzând de alegerea sistemului de referință. Dacă se lucrează cu soluții diluate, iar solventul nu participă la reacție, se poate considera că toți coeficienții de activitate se apropie de valoarea unitară și în acest caz activitățile pot fi înlocuite prin concentrațiile corespunzătoare, astfel încât să determinăm constantele de echilibru

$$K_X = K_c \left( \frac{V}{\sum n_i} \right)^{\sum \nu_i} K_m \left( \frac{M_1}{1000} \right)^{\sum \nu_i} K_a / (\sum n_i)^{\sum \nu_i} \quad (1.346)$$

unde:  $V$  este volumul soluției,  $M_1$  - masa molară a solventului. Semnificațiile celorlalte mărimi au fost precizate mai înainte. Pentru cazul în care reacția are loc fără variația numărului de moli rezultă că:

$$K_X = K_c = K_m = K_a \quad (1.347)$$

Pentru reacțiile în care, alături de gaze, participă și solide (reacții în sisteme eterogene) expresia generală a constantei de echilibru se poate scrie separând termenii care se referă la compușii gazoși de cei care se referă la solide:

$$K_a = (\prod a_i^{\nu_i})_{\text{solide}} (\prod f_i^{\nu_i})_{\text{gaze}} = (K_a)_{\text{solide}} (K_f)_{\text{gaze}} \quad (1.348)$$

În evaluarea produsului  $(\prod a_i^{\nu_i})_{\text{solide}}$  presupune cunoașterea activității solidelor în amestecul aflat la echilibru. Admitând că acestea sunt egale cu cele ale componentelor în stare pură, se poate arăta ușor că, până la presiuni egale cu cea 1 atm, activitatea unui solid pur este egală cu unitatea și deci:

$$(K_a)_{\text{solide}} = 1 \quad (1.349)$$

Ca urmare, ecuația (1.348) se poate rescrie sub forma

$$K_a (\text{ech. eterogen}) \cong (K_f)_{\text{gaze}} = (K_T \cdot K_P)_{\text{gaze}} \quad (1.350)$$

astfel încât valoarea constantei de echilibru se poate calcula luând în considerație doar gazele participante la reacție, solidele având o contribuție neglijabilă. La presiuni mici, deoarece  $K_P \approx 1$ , constan-



de echilibru va fi exprimată doar prin presiuni parțiale ale gazelor participante la reacție, adică:

$$K_a \cong (K_p)_{\text{gaze}} = (1/f_{\pm}^{\text{gaze}})_{\text{gaze}} \quad (1.351)$$

Pentru achide pare, la presiuni nu prea mari, de asemenea, a fost astfel încât, la tratarea echilibrelor eterogene în care intervin lichide și gaze, se procedează similar ca în cazul echilibrelor în sisteme care conțin solide și gaze.

De subliniat că, în prezența unui gaz inert, ecuația pentru calculul  $K_p$  se adaptează corespunzător:

$$K_p = K_a \left[ \frac{P}{\sum n + n_{\text{inert}}} \right]^{\sum \nu_i} \quad (1.352)$$

unde  $n_{\text{inert}}$  reprezintă numărul de mol de gaz inert din amestecul de reacție.

Analiza echilibrelor chimice se poate face utilizând metode chimice sau fizice. Selectarea unor probe din sistemul care se află în echilibru pentru a realiza o determinare cantitativă de compoziție nu trebuie să perturbe sistemul. În acest sens se preferă metodele fizice de analiză, deoarece acestea nu distrug starea de echilibru. Metodele fizice suplimentare, sunt mai rapide decât metodele chimice. Metodele fizice utilizate se adaptează sistemului studiat și pot avea la bază măsurători de presiune, de densitate, de absorbție a luminii, de conductibilitate termică, de indice de refracție etc.

## 1.4.2. Lucrări de laborator

### A. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase

#### Lucrarea 1

Determinarea constantei de echilibru  
și a mărimilor  $\Delta G_{n,T}^0$ ,  $\Delta H_{n,T}^0$  și  $\Delta S_{n,T}^0$   
pentru reacția dintre  $\text{CO}_2(\text{g})$   
și  $\text{H}_2(\text{g})$  la presiuni mici

Se va studia o reacție de echilibru care implică gaze la presiuni mici. Utilizând metoda cromatografiei de gaze, se vor determina compoziția amestecului de gaze aflat la echilibru și deci constanta de echilibru  $K_p$  la o temperatură dată, precum și  $\Delta G_{n,T}^0$  la această temperatură. Procedând la determinarea valorii  $K_p$  la mai multe

temperatura, se vor calcula efectul caloric al reacției studiate, precum și entropia de reacție.

### Aspecte teoretice

Reacția dintre  $\text{CO}_2(\text{g})$  și  $\text{H}_2(\text{g})$ , care decurge cu formarea  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  și  $\text{CO}(\text{g})$ , atinge un echilibru la o temperatură dată:



La presiuni mici constanta de echilibru a acestei reacții se poate scrie în funcție de presiunile parțiale ale participanților la reacție:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = \frac{P_x^2}{(a - P_x)(b - P_x)} \quad (1.354)$$

iar  $P_x$  — presiune parțială a unui produs al reacției în amestecul de gaze aflat la echilibru,  $a$  și  $b$  — presiunile parțiale inițiale ale dioxidului de carbon și, respectiv, ale hidrogenului.

Deoarece reacția are loc fără variația numărului de moli, rezultă că presiunea totală a amestecului rămâne neschimbată. Conform reacției stoichiometrice date, rezultă că, dacă se cunosc presiunile parțiale inițiale ale reactanților ( $a$  și  $b$ ), pentru calcularea constantei de echilibru  $K_p$  se poate prezenta cantitatea a unui singur component în amestecul de gaze aflat la echilibru.

### Aparatura și modul de lucru

Studiul acestui echilibru se va realiza utilizând «metoda catalitică, cunoscută încă din 1847, de Lunge și alții», care constă în faptul că nu se aduce întreaga cantitate de gaz la temperatura de lucru, ci numai catalizatorul. În cazul dat se va utiliza o sârmă de Pt drept catalizator: pe acest catalizator se stabilește rapid echilibrul corespunzător temperaturii alese, iar prin îndepărtarea de suprafața catalizatorului gazul reactionat se răcește atât de repede, încât echilibrul este «înghețat».

Reacția are loc în vasul de reacție *C* de cca 0,5 l, prin centrul caruia trece un fir de platină, cu un diametru de 0,4 mm și lungime de cca 25 cm, cu capetele sudate în pereții vasului. Vasul este prevăzut cu racorduri la un manometru cu mercur *M*, pompa de vid, butelia de gaze comprimate și la un vas *E*, care constituie o sursă de  $\text{CO}_2$ . Recoltarea probelor de gaz se face cu o seringă *S* printr-un orificiu practicat în vas.

Sârma de platină se leagă la o sursă de curent într-un circuit ce conține ampermetru *A* și voltmetrul *V* (figura 1.84).

Variind curentul de încălzire, se pot realiza temperaturi diferite, valoarea temperaturii de lucru obținându-se dintr-un grafic de etalonare  $R$  (rezistența firului)—temperatură; pentru aceasta se introduce vasul de reacție într-o baie de apă sau de ulei și se determină raportul  $U/I$  la curenți foarte mici. Vasul de reacție se în-

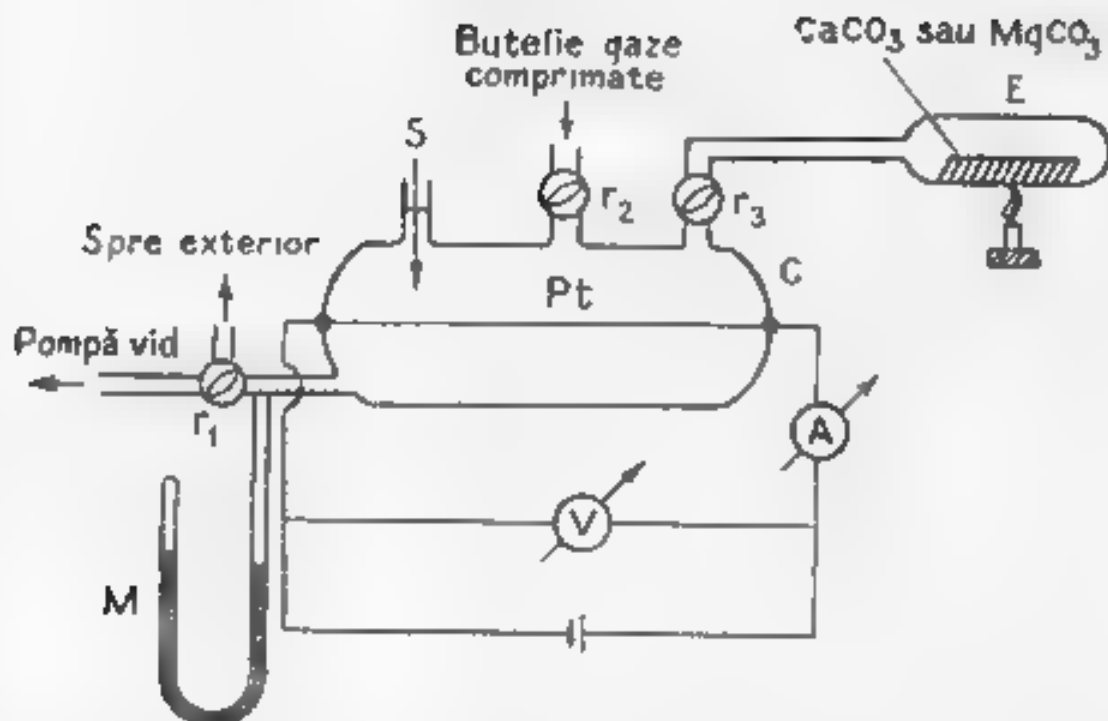


Fig. 1. Dispozitiv pentru studiul echilibrului sistemelor omogene gazoase

tronic într-o baie de apă, la temperatura de cca  $80^{\circ}\text{C}$ , pentru a favoriza condensarea apei rezultată din reacție.

Se videază vasul  $C$  și apoi se introduce hidrogen, prin deschiderea robinetului  $r_2$ , până la realizarea unei presiuni de aproximativ 200 mm Hg, măsurată exact la manometrul  $M$ . Pentru introducerea în vasul  $V$  a celui de al doilea reactant  $\text{CO}_2$ , eprubeta  $E$  se încălzește și se lasă deschis robinetul  $r_3$  până când presiunea din vas crește cu aproximativ 200 mm Hg. Se trece un curent de 6 A prin rezistența de platina timp de cca 15 min, măsurându-se exact valorile tensiunii și intensității curentului electric. După întreruperea încălzirii, în vasul  $V$  se introduce un gaz purtător ( $\text{N}_2$  sau  $\text{Ar}$ ) prin robinetul  $r_2$ , până se realizează o presiune egală cu cea atmosferică.

Analiza amestecului de gaze aflat la echilibru la o temperatură dată  $T$ , se face utilizând cromatografia de gaze. Pentru aceasta din amestecul de gaze se iau probe cu ajutorul unei seringi  $S$  și se introduce în coloana cromatografică, umplută cu carbune activ. Din suprafața picurilor înregistrate se determină compoziția amestecului de gaze la echilibru, la temperatura de lucru. Se calculează apoi valoarea  $K_p$  la această temperatură. Experiența se repetă cu amestecuri inițiale de altă compoziție, la aceeași temperatură  $T$  (care corespunde unui același raport  $U/I$ ), când trebuie să se verifice faptul că  $K_p = \text{const}$  la o temperatură dată.

Se procedează similar pentru determinarea valorilor  $K_p$  la alte valori ale temperaturii, realizate prin schimbarea raportului  $U/I$ . Cunoscând valoarea constantei de echilibru  $K_p$  la o temperatură dată  $T$ ,  $K$ , se poate calcula valoarea energiei Gibbs standard

de reacție la această temperatură, conform ecuației (1.334) scrise sub forma

$$\Delta G_{r,T}^0 = -RT \ln K_p(T) \quad (1.355)$$

Reprezentarea grafică a valorilor  $\ln K_p$  în funcție de inversul temperaturii va permite, conform ecuației (1.336), determinarea efectului caloric standard al acestei reacții, ca medie pe domeniul dat de temperatură. Dacă valorile constantei de echilibru sunt riguroase, atunci valoarea  $\Delta H_r^0$  se poate obține cunoscând valorile  $K_p$  doar la două temperaturi (vezi ecuația (1.337)).

Valoarea entropiei standard de reacție  $\Delta S_r^0$  se poate calcula ușor din  $\Delta G_{r,T}^0$  și  $\Delta H_r^0$ , ca o valoare medie pe domeniul dat.

## B. Echilibrul chimic în sisteme omogene lichide

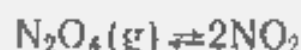
### Lucrarea 2

Disocierea tetraoxidului de azot.

Studiul termodinamic al reacției  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

Se propun determinarea constantei de echilibru a acestei reacții de disociere ca funcție de temperatură și calcularea căldurii de reacție corespunzătoare.

Tetraoxidul de azot disociază conform reacției



astfel încât, dacă se notează cu  $\alpha$  gradul de disociere, se poate întocmi următorul tabel de bilanț

	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$	
$n_{0i}$	1	0	$X_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$
$n_i$	$(1 - \alpha)$	$2\alpha$	$X_{N_2O_4} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$
$\sum n_i$	$(1 + \alpha)$		

La presiuni mici ale amestecului de gaze, constanta de echilibru se poate scrie sub forma

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left( \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P \right)^2}{\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2)} \quad (1.356)$$

Valoarea gradului de disociere  $\alpha$  se poate determina experimental prin măsurarea masei molare medii a amestecului de gaze aflat la echilibru. Un mol de  $N_2O_4$ , nedisociat de masă molară  $M_0 = 92,06$ , disociază formând la echilibru  $(1 + \alpha)$  moli de gaz. Deoarece masa totală rămâne neschimbată, masa moleculară medie este

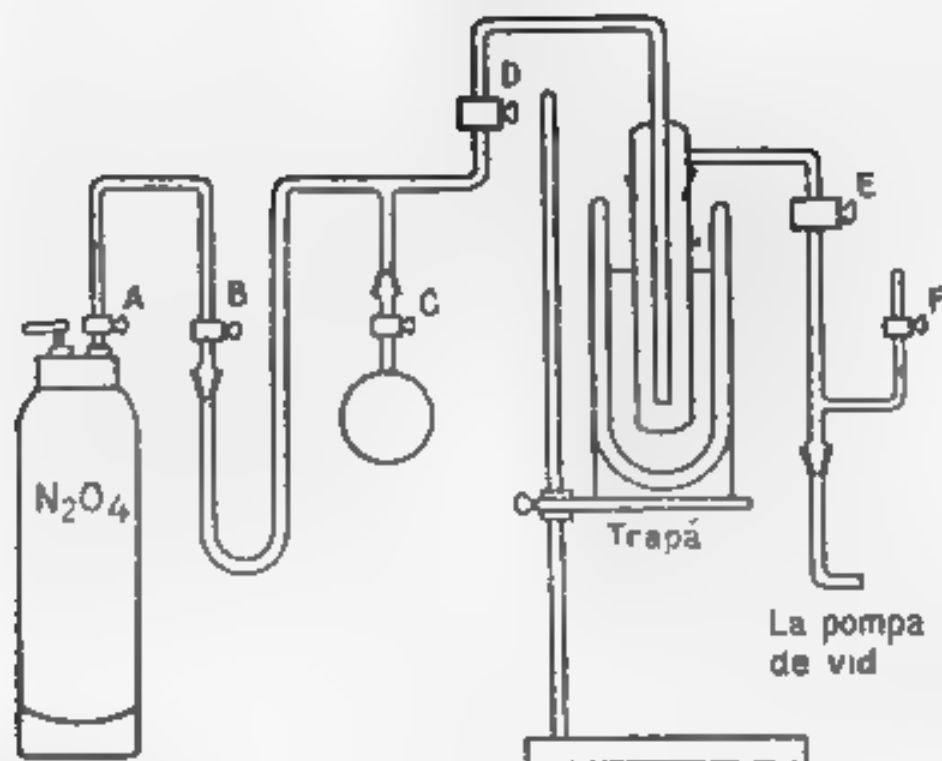


Fig. 185. Aparat pentru umplerea baloanelor cu  $N_2O_4$

$$M) \frac{M_0}{(1 + \alpha)} = M \quad \alpha = \frac{M_0 - M}{M} \quad (1.357)$$

Ecuația (1.357) este utilizată pentru a calcula  $\alpha$  din  $M$ . Masa moleculară medie a amestecului de gaze aflat la echilibru se determină din măsurători experimentale de densitate a amestecului de gaze, utilizând legile amestecurilor de gaze perfecte.

Pentru determinarea densității amestecului de gaze rezultate în urma disocierii, se utilizează baloane de sticlă de capacitate de cca 200 ml cu robinete de sticlă cu capilar. Aranjarea robinetelor și trapelor în instalația necesară pentru umplerea baloanelor cu  $N_2O_4$  uscat (în echilibru cu  $NO_2$ ) este prezentată în figura 185. Capcana (trapa) rece conține tricloretilenă și gheață uscată.

Baloanele sunt vidate până la o presiune de cca 1 mm Hg cu un sistem de vid și cântărite cu o precizie de  $10^{-4}$  g. cu un balon similar, utilizat drept contragreutate. Operația de umplere cu gaz este condusă conform treptelor I-V, prezentate în tabelul de mai jos.

Robinete	A	B	C	D	E	F
I	închis	închis	închis	închis	închis	deschis
II	închis	închis	deschis	deschis	deschis	închis
III	închis	deschis	deschis	deschis	deschis	închis
IV	deschis	deschis	deschis	închis	deschis	închis
V	închis	închis	închis	închis	deschis	închis

Pentru măsurători la temperaturi succesive din ce în ce mai mari se utilizează un termostat adecvat ( $10^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$ ).

Cunoscând densitatea medie a amestecului de gaze, se calculează masa moleculară medie și apoi, cu ecuația (I.357), gradul de disociere la temperatura dată și deci valoarea constantei de echilibru  $K_p$  la această temperatură. Se reprezintă apoi grafic  $\ln K_p$  în funcție de  $(1/T)$  și se calculează efectul termic al reacției. De asemenea se pot calcula energia Gibbs standard de reacție și entropia de reacție conform ecuațiilor prezentate în paragraful I.41.

Notă: Pentru detalii privind procedeul experimental se poate consulta lucrarea indicată la indicația bibliografică nr. 6.

### Lucrarea 3

#### Studiul termodinamic al reacției $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ în soluție apoasă

La dizolvarea iodului molecular într-o soluție apoasă de KI se stabilește repede echilibrul exprimat prin reacția:



La o temperatură dată acest echilibru poate fi caracterizat riguros prin constanta termodinamică de echilibru  $K_a$ , dar la concentrații mici ale substanțelor participante la reacție se poate utiliza, cu aproximație suficient de bună, constanta de echilibru  $K_c$ :

$$K_a = \frac{a_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}^-} \cdot a_{\text{I}_2}} = \frac{c_{\text{I}_3}}{c_{\text{I}^-} \cdot c_{\text{I}_2}} \cdot \frac{\gamma_{\text{I}_3}}{\gamma_{\text{I}^-} \cdot \gamma_{\text{I}_2}} \approx \frac{c_{\text{I}_3}}{c_{\text{I}^-} \cdot c_{\text{I}_2}} = K_c \quad (\text{I.358})$$

unde  $a$  — activitățile,  $c$  — concentrațiile molare,  $\gamma$  — coeficienți de activitate. Într-adevăr, forma aproximativă a teoriei Debye-Hückel pentru coeficienții de activitate ai speciilor ionice (care nu ia în considerație variația în formă și dimensiunea ionilor):

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{I.359})$$

arată că, deoarece atât  $\text{I}^-$ , cât și  $\text{I}_3^-$ , au aceeași sarcină  $z$  și sunt influențați de aceeași forță ionică  $\mu$ , coeficienții de activitate  $\gamma_{\text{I}^-}$ , cât și  $\gamma_{\text{I}_3^-}$ , sunt, practic, egali. Pe de altă parte, concentrația  $\text{I}_2$  în soluția apoasă este foarte mică și coeficientul de activitate  $\gamma_{\text{I}_2}$  este aproximativ egal cu unitatea, deoarece coeficientul de activitate al unor specii neutre de solvit în soluție diluată nu se abate sensibil de la valoarea sa limită, în soluție de diluție infinită. Deci

utilizarea valorii  $K_c$  (în loc de  $K_c$ ) este justificată pentru soluții de concentrație moderată.

Concentrațiile molare, în sistemul aflat la echilibru, necesare pentru determinarea constante de echilibru  $K_c$  din ecuația (I.358) se pot determina utilizând o metodă chimică sau spectrofotometrică.

**1. Determinarea constantei de echilibru a reacției  $I_2 + I^- = I_3^-$  prin metoda distribuției.** Reacția reversibilă  $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$  care decurge în soluție apoasă poate fi investigată prin studiul distribuției iodului între un solvent organic ( $CCl_4$ ) și apă, urmat de un studiu similar privind distribuția iodului între același solvent organic și o soluție apoasă de KI.

Dacă se pornește de la o soluție apoasă de KI, a cărei concentrație  $b$ , mol/l este cunoscută și se dizolvă iod ( $I_2$ ), la echilibru iodul va fi prezent parțial ca molecule  $I_2$  și parțial ca ioni  $I_3^-$ , deoarece o parte din ioni  $I^-$  prezenți inițial în soluție au reacționat formând ioni  $I_3^-$ . Concentrația totală a iodului  $c_I = c_{I_2} + c_{I_3^-}$  poate fi obținută prin titrare cu soluție standard de tiosulfat de sodiu. Dacă există o posibilitate de determinare a concentrației iodului molecular  $c_{I_2}$ , atunci constanta de echilibru  $K_c$  poate fi calculată, deoarece acum se cunosc concentrațiile tuturor speciilor prezente în sistem la echilibru:

$$c_{I_3^-} = c_I - c_{I_2} \quad (I.360)$$

și

$$c_{I^-} = b - c_{I_3^-} \quad (I.361)$$

Concentrația iodului molecular  $c_{I_2}$  la atingerea echilibrului se poate măsura apelând la avantajul că  $CCl_4$ , care este imiscibilă cu o soluție apoasă, dizolvă iodul molecular, dar nu dizolvă speciile ionice implicate în sistem.

Prima parte a studiului se va referi la distribuția iodului molecular ca solvit între două faze lichide nemiscibile, apă și  $CCl_4$ . La echilibru concentrația  $I_2$  în cele două faze, notate cu  $c_{I_2}$  (în  $H_2O$ ) și  $c_{I_2}$  (în  $CCl_4$ ), sunt legate prin constanta de distribuție Nernst  $k$ :

$$k = c_{I_2} \text{ (în } H_2O) / c_{I_2} \text{ (în } CCl_4) \quad (I.362)$$

unde concentrațiile iodului în cele două faze se pot determina prin titrare. Legea de distribuție Nernst se aplică numai la o specie chimică definită. De subliniat că în ecuația (I.362) ar trebui să fie utilizate activitățile pentru obținerea unei constante de distribuție termodinamice reale; utilizarea concentrației în locul activității ar putea conduce la abaterea valorii coeficientului de distribuție de la o valoare constantă și, ca urmare, se recomandă determinarea valorii  $k$ , exprimată prin ecuația (I.362), la mai multe concentra-

10. Valoarea coeficientului  $k$  poate fi determinată direct prin titrarea ambelor faze cu soluție standard de tiosulfat de sodiu. Deoarece legea de distribuție se aplică la speci comune în ambele straturi, cunoscând valoarea  $k$  din studiul anterior, se poate afla acum concentrația  $I_2$  într-o fază apoasă comparând-o cu  $I_2^*$  (stratul de soluție apoasă de KI) în contact cu stratul de  $CCl_4$ , pentru aceasta se va titra  $I_2$  în stratul de  $CCl_4$  care este în echilibru cu soluția apoasă de KI, astfel încât

$$c_{I_2} \text{ în soluția apoasă de KI} = \frac{c_{I_2}(\text{în } CCl_4)}{k} \quad (136)$$

Concentrația  $I_2$  în soluția apoasă de KI poate fi determinată prin titrare cu tiosulfat de sodiu. Pentru a se cunoaște și concentrația de iod în cea care s-a echilibrat cu iodul este necesar să se determine concentrația originală a iodului în soluția apoasă de KI, se poate face prin metodele de mai jos (137). Într-un balon conținând un litru de apă se adaugă 10 g KI și se agită bine. Se adaugă apoi 10 ml de soluție de  $CCl_4$  de concentrație 0,080 mol/l, 0,040 mol/l și 0,020 mol/l care se introducă în baloanele Fränmmayer de 500 ml. Se agită sistematic la 25°C o oră, agitând puternic la intervale regulate de timp. Înainte de a analiza cele două straturi sistemul se lasă ca să 10 min. Apoi se agită pentru a se separa complet cele două straturi. În cele două straturi se extrag cu ajutorul a două pipete manevrate deoară, cantități corespunzătoare de  $I_2$  și se titrează cu soluția de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută pentru a afla cantitatea de iod molecular prezentă în fiecare fază.

Se vor calcula apoi valorile  $k$  obținute pentru diversele concentrații ale soluțiilor apicale. Dacă nu se vor obține valori constante pentru  $k$ , explicând cauza dependentă valoarea  $k$  de concentrație. Pentru a determina constanta de echilibru  $K_2$  se vor determina concentrațiile  $I_2^*$  și  $I_2$  la echilibru, în soluția apoasă de KI. În acest scop se vor lua 200 ml soluție apoasă de KI de concentrație strict cunoscută și se vor pune în contact cu 50 ml soluție de iod în  $CCl_4$  de concentrație 0,080 mol/l, 0,040 mol/l și 0,020 mol/l, în trei baloane Fränmmayer de 500 ml. Realizarea echilibrului și titrarea se vor realiza ca și la determinările anterioare.

Concentrația de iod în soluția apoasă de KI se va determina prin titrare cu tiosulfat de sodiu și concentrația inițială a soluției de KI (notată ca  $I_2^*$ ) poate fi calculată din concentrațiile speciilor  $I_2$  și  $I_2^*$  la echilibru. Cu ea se poate deduce constanta de echilibru  $K_2$  pentru fiecare din cele două concentrații inițiale ale soluțiilor de  $I_2$  în  $CCl_4$ . Dacă aceste



valori vor diferi de la o concentrație la alta, arătând semnificația acestor abateri.

2. **Determinarea constantei de echilibru a reacției  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  din măsurători spectrofotometrice.** Pentru determinarea constantei de echilibru a reacției  $I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$  se poate utiliza metoda spectrofotometrică pentru aflarea concentrațiilor speciilor prezente la echilibru. Dacă se alege ca lungime de undă  $\lambda$  a luminii utilizate valoarea de 350 nm, atunci ionul  $I^-$  nu absoarbe lumina, iar  $I_2$  dizolvat în apă are o densitate optică foarte mică, încât, practic, este neglijabilă. În schimb ionul  $I_3^-$  prezintă o absorbție mare la  $\lambda = 350$  nm, astfel încât se poate admite că densitatea optică  $D$ , măsurată la această lungime de undă, se datorește de fapt ionului  $I_3^-$  și deci

$$D = \epsilon \cdot x \cdot l \quad (1.364)$$

unde,  $x$  — concentrația ionului  $I_3^-$ , mol/l,  $\epsilon$  — coeficientul molar de extincție, l/mol·cm,  $L$  — grosimea stratului absorbant, cm.

Dacă  $a$  reprezintă concentrația inițială a  $I_2$  în apă (mol/l), concentrația inițială a  $KI$  în apă (mol/l), iar  $x$  — concentrația ionului  $I_3^-$  (mol/l) în amestecul aflat la echilibru, atunci constanta de echilibru  $K_c$  se poate scrie astfel:

$$K_c = x / (a - x) (b - x) \quad (1.365)$$

și se poate reformula în modul următor

$$\frac{1}{x} + \frac{x}{a \cdot b} = \frac{1}{a} + \left(1 + \frac{1}{a \cdot K_c}\right) \cdot \frac{1}{b} \quad (1.366)$$

Ținând seama de ecuația (1.364), ecuația (1.366) devine:

$$\frac{L}{D} + \frac{D}{a \cdot b \cdot L \cdot \epsilon^2} = \frac{1}{a \cdot \epsilon} + \left(\frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \cdot \frac{1}{b} \quad (1.367)$$

Valoarea coeficientului molar de extincție  $\epsilon$  este însă foarte mare ( $\approx 3 \cdot 10^4$ ), astfel încât termenul  $D/a \cdot b \cdot L \cdot \epsilon^2$  se poate neglija în comparație cu  $L/D$  și din ecuația (1.367) rezultă:

$$\frac{L}{D} = \frac{1}{a \cdot \epsilon} + \left(\frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \cdot \frac{1}{b} \quad (1.368)$$

Relația (1.368) reprezintă ecuația unei drepte în coordonatele  $(L/D) - (1/b)$  (figura 1.86) astfel încât, măsurând experimental densitatea optică la soluții ce conțin aceleași cantități de  $I_2$  ( $a = \text{const}$ ), dar cantități variabile de  $KI$  ( $b$  variabil), panta dreptei obținute este egală cu:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \quad (1.369)$$

iar ordonata la origine este tocmai  $(1/a \cdot \epsilon)$ . Dacă se cunoaște concentrația inițială a iodului molecular  $a$ , din ordonata la origine se obține valoarea  $\epsilon$  iar din ecuația (1.369) se calculează constanta

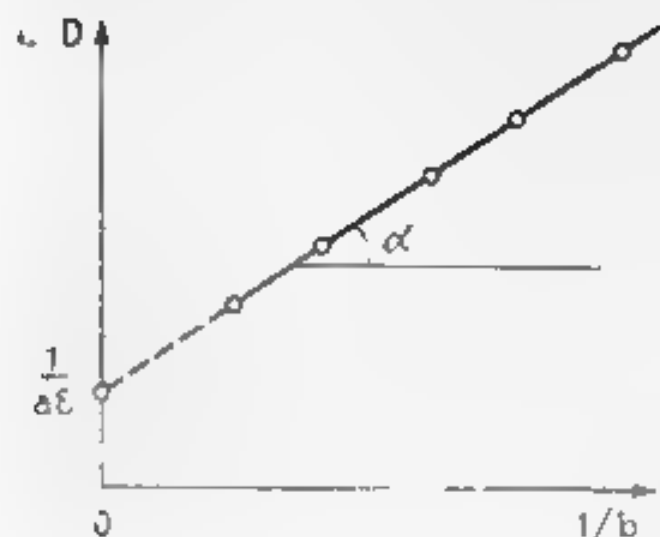


Fig. 186 Graficul pentru determinarea constantei de echilibru  $K_c$

re cind  $a = K_c$ . Determinarea concentrației iodului în apă se poate face prin titrare cu tiosulfat de sodiu, dar această operație poate fi evitată, dacă se ține seama de faptul că în ecuația (1.368) termenul  $1/b$  poate fi neglijat în comparație cu  $(1/a + K_c)$  și în acest caz ecuația se simplifică la forma:

$$\frac{L}{D} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a \cdot \varepsilon \cdot K_c} + \frac{1}{b} \quad (1.370)$$

Conținutul acestei ecuații, din punct de vedere al termenilor (1.370), ar fi același, dar din panta dreptei se va obține constanta de echilibru  $K_c$ :

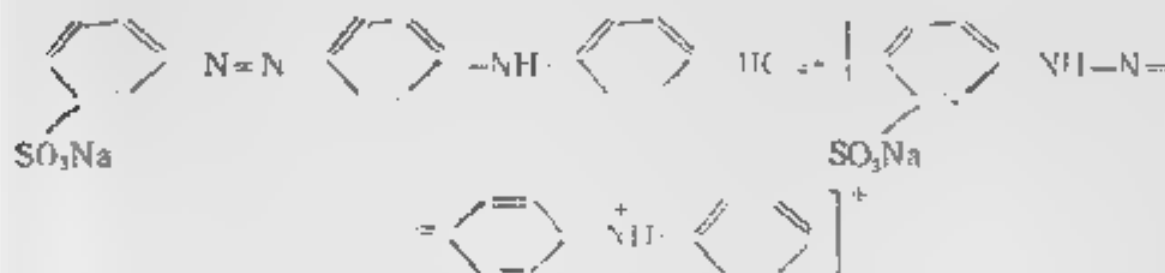
$$K_c = 1/\varepsilon \cdot a \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (1.371)$$

De aceea mai fi nevoie de cunoașterea explicită a valorii concentrației  $a$ .  
 Experimental se vor prepara o soluție saturată de  $I_2$  în apă și o soluție de KI de concentrația  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. În baloane de 25 cm<sup>3</sup> se introduc aceeași cantitate de soluție apoasă de  $I_2$  (cca 10 cm<sup>3</sup>) și cantități variate de soluție apoasă de KI (varind între 1 cm<sup>3</sup> și 5 cm<sup>3</sup>) și se va completa la semn cu apă distilată. După realizarea echilibrului se vor măsura densitățile optice  $D$  ale soluțiilor, utilizând cuve de sticlă de grosime egală cu 1 cm și o sursă de lumină din care se selectează  $\lambda = 350$  nm la temperatura ambiantă. Aparatul spectral poate fi un SPEKOL, FFK sau orice alt spectrofotometru ce permite măsurarea extincției la  $\lambda = 350$  nm.

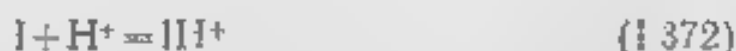
## Lucrarea 4

Studiul spectrofotometric al reacției de transformare a indicatorului galben de metanil în mediu acid. Determinarea valorilor  $K_c$ ,  $\Delta G_r^0$ ,  $\Delta H_r^0$ , și  $\Delta S_r^0$

Reacția de transformare a indicatorului galben de metanil se va studia în mediu acid care corespunde echilibrului:



scris simplificat astfel



Constanta de echilibru a acestei reacții se poate scrie în funcție de concentrațiile particulelor la echilibru, în funcție de activitățile lor, dacă se lucrează cu soluții diluate, astfel încât:

$$K_c = c_{II} / c_I \cdot c_{H^+} \quad (1.373)$$

unde  $c_I$  și  $c_{II}$  sunt notate concentrațiile molare în momentul atingerii echilibrului. Valorile acestor concentrații se pot determina spectrofotometric. Densitatea optică  $D$  a unei soluții ce conține cele două forme ale indicatorului va fi exprimată prin ecuația:

$$D = \epsilon_{II} \cdot c_{II} \cdot L + \epsilon_I \cdot c_I \cdot L \quad (1.374)$$

unde  $\epsilon_{II}$  și  $\epsilon_I$  — coeficienți molar de extincție pentru formele  $II$  și  $I$ ,  $c_{II}$  și  $c_I$  — concentrațiile molare ale celor două specii;  $L$  — grosimea straturii absorbant. Dacă prin  $c_t$  se notează concentrația totală a colorantului, atunci:

$$c_t = c_{II} + c_I \quad (1.375)$$

Din ecuațiile (1.374 și 1.375) rezultă:

$$D = L [\epsilon_{II} \cdot c_{II} + \epsilon_I (c_t - c_{II})] \quad (1.376)$$

și dacă se notează cu  $D_0 = \epsilon_I \cdot c_t \cdot L$  densitatea optică a soluției neutre (care conține numai forma bazică a colorantului), rezultă

$$D - D_0 = L (\epsilon_{II} - \epsilon_I) \cdot c_{II} \quad (1.377)$$

Expresia constantei de echilibru  $K_c$  se poate rescrie acum, ținând seama de ecuațiile (1.375) și (1.377), sub forma

$$K_c = \frac{c_{II}}{(c_t - c_{II}) \cdot c_{H^+}} = \frac{(D - D_0) / L (\epsilon_{II} - \epsilon_I)}{[c_t - (D - D_0) / L (\epsilon_{II} - \epsilon_I)] \cdot c_{H^+}} \quad (1.378)$$

După rearanjarea termenilor, ecuația (I.378) devine

$$\frac{(D-D_0)}{c_{01} \cdot c_{H^+}} = K_c \cdot L [\varepsilon_{H^+} - \varepsilon_1] c_{01} - K_c \frac{(D-D_0)}{c_{01}} \quad (I.379)$$

ceea ce reprezintă ecuația unei drepte în coordonatele  $(D-D_0)/c_{01} \cdot c_{H^+}$  și  $(D-D_0)/c_{01}$ . Panta acestei drepte reprezintă tocmai constanta de echilibru  $K_c$  la temperatura de lucru.

Experimental se procedează la prepararea a cinci soluții, în care concentrația indicatorului este de  $4,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, iar concentrația HCl este variabilă și anume  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $4 \cdot 10^{-2}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $3 \cdot 10^{-1}$  mol/l și zero. Soluțiile se preîncălzesc la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  și apoi se introduc pe rând în cuva spectrofotometrului pentru a măsura densitatea optică  $D$ . Pentru soluția care nu conține HCl se va obține densitatea optică  $D_0$ . Se poate utiliza un spectrofotometru Pulfrich sau orice alt aparat spectral în care cuvele pot fi termostatate cu apă la  $0^\circ\text{C}$ . Într-un vas prin care circulă apa de răcire de la un termostată

Pe baza datelor experimentale se obține  $(D-D_0)$  pentru diversele soluții de concentrație  $c_{01}$  și cunoscând concentrația totală a indicatorului  $c_{01}$ , se calculează raportul  $(D-D_0)/c_{01} \cdot c_{H^+}$  care se reprezintă grafic în funcție de  $(D-D_0)/c_{01}$ . Din panta dreptei se obține valoarea constantei de echilibru  $K_c$  la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Prin determinarea extincțiilor or soluțiilor, la temperaturile de  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  și  $50^\circ\text{C}$ , se vor obține valorile  $K_c$  la aceste temperaturi. Pentru o temperatură dată  $t$ ,  $^\circ\text{C}$ , datele experimentale se prezintă într-un tabel de forma dată mai jos.

$$t = \quad ^\circ\text{C}$$

$$c_0 = \quad \text{mol/l}$$

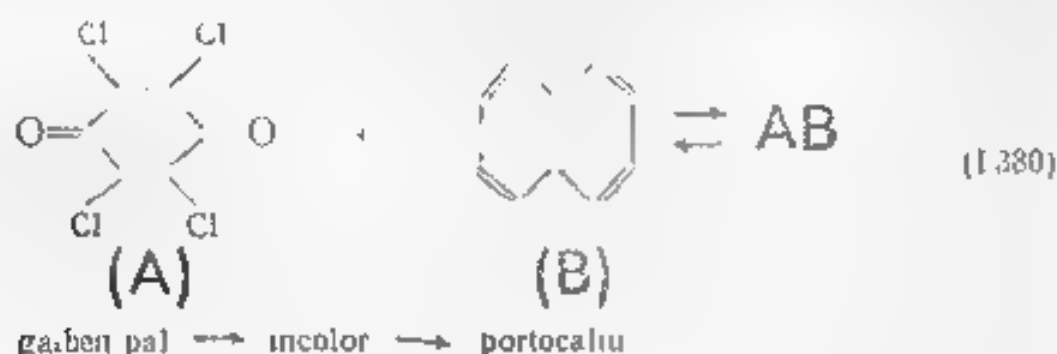
Nr. probei	$c_{H^+}$ , mol/l	$D$	$\frac{(D-D_0)}{c_{01}}$	$\frac{D-D_0}{c_{01} \cdot c_{H^+}}$	$K_c$	$\Delta G_{r,T}^0$
1						
2						

Cunoscând valorile  $K_c$  la o temperatură dată, conform ecuației (I.334), se poate calcula energia Gibbs standard de reacție la aceeași temperatură. Pentru aflarea entalpiei standard de reacție, conform ecuației (I.336), se va reprezenta grafic în  $K_c$  în funcție de  $1/T$  și se determină panta dreptei obținute. Din valorile  $\Delta G_{r,T}^0$  și  $\Delta H_{r,T}^0$  se calculează entropia standard de reacție  $\Delta S_{r,T}^0$  ca valoarea medie pe domeniul de temperatură studiat.

# Determinarea constantei de instabilitate a unui complex format dintre clorani și naftalină în mediu de $\text{CCl}_4$

Se va studia echilibrul chimic în soluție de  $\text{CCl}_4$ , corespunzător formării unui complex molecular, de compoziție molară 1:1, dintre cloranil și naftalină, utilizând metoda spectrofotometrică.

Într-un solvent inert (de exemplu  $\text{CCl}_4$ ) prin reacția dintre cloranil (A) și naftalină (B) se formează complexul molecular AB care are proprietăți absorbante diferite de cele ale rețentanților. În timp ce cloranilul este slab colorat în galben în soluție, iar naftalina este incolore, complexul format este de culoare portocalie și absoarbe puternic în domeniul vizibil al spectrului. Reacția de echilibru este următoarea:



Constanta de echilibru a reacției de formare a complexului  $K_c$  (constanta de stabilitate) este dată de expresia

$$K_c = x / (a - x) \cdot (b - x) \quad (1.381)$$

unde,  $a$  — concentrația inițială a cloranilului, mol/l;  $b$  — concentrația inițială a naftalinei;  $x$  — concentrația complexului în amestecul aflat la echilibru.

În mod obișnuit o substanță complexă se caracterizează prin valoarea constantei sale de instabilitate  $K_{\text{inst}}$ , care reprezintă constanta de disociere a complexului dat



și este de fapt tocmai valoarea inversă a constantei de echilibru  $K_c$ . Deci,

$$K_{\text{inst}} = 1/K_c \quad (1.382)$$

Dacă se alege concentrația inițială a naftalinei mult mai mare decât a cloranilului ( $b \gg a$ ), atunci absorbția în vizibil a cloranilului

lui rămas necomplexat la echilibru ( $a - x$ ) va fi, practic, neglijabilă. Valoarea cantității  $x$  devine neglijabilă față de  $b$  și astfel constanta de echilibru  $K_c$  se simplifică corespunzător

$$K_c = x / (a - x) \cdot b \quad (1.383)$$

Densitatea optică  $D$  măsurată în vizibil pentru amestecul de reacție aflat la echilibru se datorează, practic doar absorbției complexului A B, astfel încât legea Lambert Beer se va scrie sub forma

$$D = \varepsilon \cdot x \cdot L \quad (1.384)$$

unde  $\varepsilon$  este coeficientul molar de extincție a lungimea de undă utilizată,  $L$  — grosimea stratului absorbant (lățimea cuvei)

Înlocuind valoarea lui  $x$  în funcție de densitatea optică  $D$  în ecuația constantei de echilibru, rezultă:

$$K_c = \frac{D / \varepsilon \cdot L}{(a - D / \varepsilon \cdot L) \cdot b} \quad (1.385)$$

Relația (1.385) se poate restructura sub forma unei expresii linare

$$\frac{D}{a \cdot b} = - K_c \frac{D}{a} + K_c \cdot \varepsilon \cdot L \quad (1.386)$$

astfel ca, reprezentând grafic  $(D/ab)$  în funcție de  $(D/a)$ , se obține o dreaptă (fig. 1.87) pentru lungimea de undă  $\lambda$  aleasă. Panta dreptei în aceste coordonate conduce la obținerea constantei de echilibru  $K_c$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = -K_c \quad (1.387)$$

iar ordonata la origine este egală cu  $K_c \cdot \varepsilon \cdot L$  astfel încât, dacă se cunoaște grosimea cuvei  $L$  se poate calcula extincția molară  $\varepsilon$ .

Experimental se prepară soluții în  $\text{CCl}_4$  de cloranil de diverse concentrații  $a$  și, de asemenea, soluții de naftalină de concentrații diferite  $b$  care se amestecă conform tabelului alăturat:

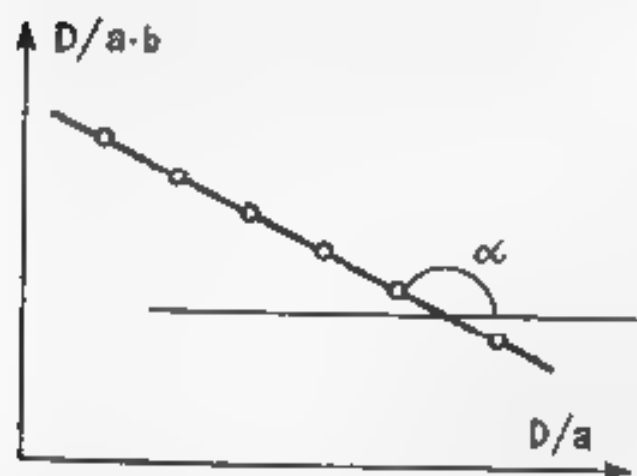


Fig. 1.87. Graficul pentru determinarea constantei de echilibru

Amestecul	a, mol/l	b, mol/l
1	$3 \cdot 10^{-3}$	0,15
2	$4 \cdot 10^{-3}$	0,30
3	$5 \cdot 10^{-3}$	0,50

Se determină extincțiile acestor soluții la diferite lungimi de undă,  $\lambda$  (cuprinse între 480 și 600 nm) cu un spectrofotometru adecvat (Pulfrich, Specol etc.), utilizând cuve cu aceeași grosime (1 cm), temperatura fiind cea a mediului ambiant. Ca referință pentru soluțiile în  $\text{CCl}_4$ , la etalonarea aparatului, se utilizează  $\text{CCl}_4$  în stare pură.

Datele experimentale se pot centraliza într-un tabel structurat ca cel prezentat mai jos

Nr. ser.	$\lambda$ , nm	Soluția 1					Soluția 2	Soluția 3	$K_e$
		a	b	D	$D/a$	$D/b$			
1	480								
2									
3									
4									
5									
6	600								

Se reprezintă grafic  $D/a$  în funcție de  $D/b$  pentru fiecare lungime de undă utilizată și din panta dreaptelor obținute se calculează valoarea  $K_e$  la diversele valori  $\lambda$ . Valoarea medie  $K_e$  se determină ca medie numerică a valorilor  $K_e$  obținute pentru diverse lungimi de undă.

Constanta de instabilitate a complexului AB,  $K_{\text{inst}}$ , se va calcula cu ecuația (1382). Stabilitatea complexului este cu atât mai mare, cu cât valoarea  $K_{\text{inst}}$  este mai mică.

## B1. SUGESTII PENTRU ALTE LUCRĂRI

a) Se poate studia complexarea iodului ( $\text{I}_2$ ) cu mesitilena (M) în soluție utilizând un solvent inert ( $\text{CCl}_4$ ):



determinând dependența de concentrație a unei benzi de absorbție în spectrul soluției

b) Constanta de disociere a roșului de metil se poate obține determinând spectrul de absorbție al roșului de metil în soluții acide și bazice.

c) Determinarea constantei de echilibru pentru reacția



care decurge în soluție apoasă, în prezența HCl drept catalizator, se poate face utilizând metoda chimică de titrare cu NaOH

## C Echilibrul chimic în sisteme eterogene

### Lucrarea 6

Determinarea constantei de echilibru  
și a entalpiei de reacție pentru procesul  
de reducere a  $\text{CoCl}_2(\text{s})$  cu  $\text{H}_2(\text{g})$

Se va studia reacția de reducere a  $\text{CoCl}_2(\text{s})$  cu  $\text{H}_2(\text{g})$  la  $P = 1$  atm și temperaturi cuprinse între  $280^\circ\text{C}$  și  $380^\circ\text{C}$ , utilizând metoda dinamică de determinare a concentrațiilor la echilibru

### Aspecte teoretice

Reacția de echilibru



se va caracteriza printr-o constantă de echilibru specifică echilibrului chimic eterogen solid-gaz la presiuni mici (vezi ecuația 1.351) și, deci, va fi exprimată doar prin concentrațiile substanțelor gazoase participante la reacție

$$K_e \cong K_P \cdot P_{\text{HCl}}^2 / P_{\text{H}_2} = (X_{\text{HCl}}^2 / X_{\text{H}_2}) P = (c_{\text{HCl}}^2 / c_{\text{H}_2}) RT \quad (1.388)$$

unde  $X$  — fracțiile molare,  $c$  — concentrațiile molare,  $P$  — presiunea totală a amestecului de gaze aflat la echilibru,  $T$  — temperatura de lucru

Deoarece pentru această reacție variația numărului de moli este egală cu unitatea ( $\sum \nu_i = 1$ ):

$$K_e = K_X \cdot P = K_c \cdot (RT) \quad (1.389)$$

iar dacă se lucrează la presiune atmosferică ( $P = 1$  atm), rezultă că

$$K_P = K_X = X_{\text{HCl}}^2 / X_{\text{H}_2} \quad (1.390)$$

Concentrațiile de echilibru se pot determina prin metoda dinamică, care constă în faptul că substanțele gazoase participante la reacție sunt antrenate (cu un gaz inert ori cu unul dintre gazele participante la reacție) în afara mediului de reacție, unde sunt dozate cantitativ



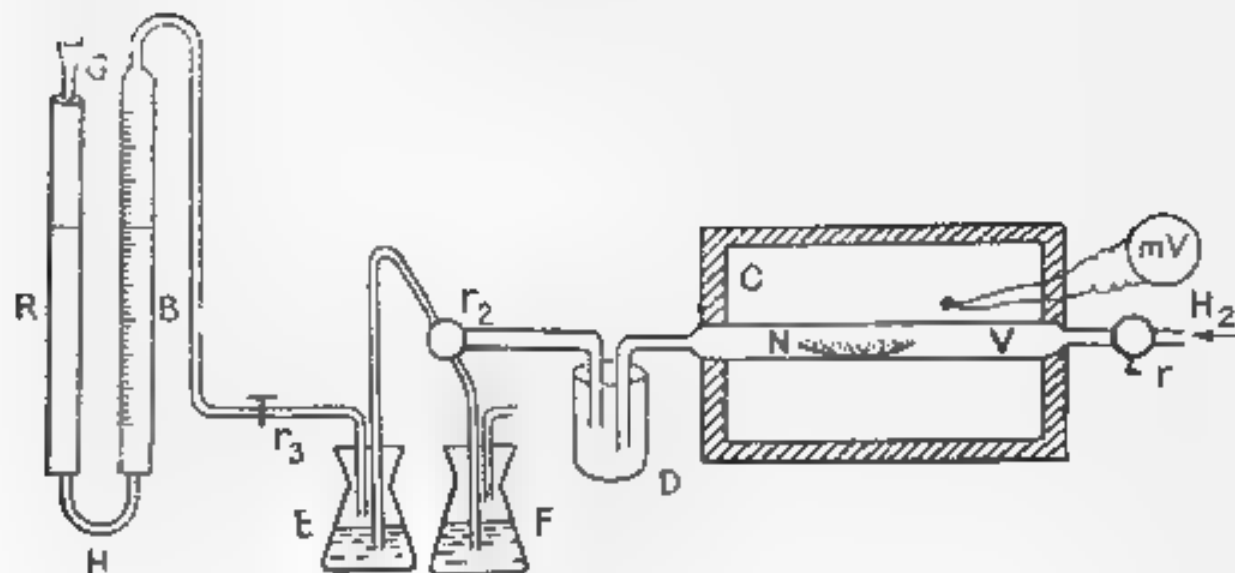


Fig. 188 Instalație pentru stadiul reacție  $\text{CoCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

Dar aceste valori ale concentrațiilor, obținute prin metoda dinamică, depind de viteza de antrenare și pentru a se obține valorile concentrațiilor de echilibru, necesare calculării constantei de echilibru, se vor extrapola concentrațiile unui component, determinate la diferite viteze de antrenare, la viteza de curgere zero.

Dacă se determină valorile constantei de echilibru la mai multe temperaturi  $T$  și se reprezintă grafic  $\ln K_p$  în funcție de  $1/T$ , conform ecuației (1336), din panta dreptei obținute se va calcula valoarea medie a entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură. În cazul în care se cunosc doar două valori pentru  $K_p$ , atunci se poate utiliza ecuația (1337) pentru calculul mărimii  $\Delta H_r^\circ$ .

Din valoarea  $K_p$  pentru o temperatură dată  $T$  se poate calcula  $\Delta G_{r,T}^\circ$ . Cunoscând  $\Delta G_{r,T}^\circ$  și  $\Delta H_r^\circ$ , se poate determina  $\Delta S_r^\circ$ .

### Aparatură și mod de lucru

Reacția are loc în vasul V, plasat în cuptorul C (figura 188). În tubul A se află  $\text{CoCl}_2$  solidă, care a fost deshidratată prin menținerea sa în etuvă la  $130^\circ\text{C}$ . Hidrogenul se introduce prin orificiul  $r$  de la o butelie de hidrogen, cu reductor de presiune adecvat, sau de la un aparat Kipp. În acest ultim caz se iau precauții pentru reținerea  $\text{HCl}$  antrenat (prin utilizarea unui vas spălător ce conține soluție de  $\text{NaOH}$ ), a urmelor de oxigen (prin utilizarea unui tub de sticlă în care se găsește o sită de cupru adusă la incandescență), a urmelor de apă (prin utilizarea unui lab umplut cu  $\text{CaCl}_2$ ). Cuptorul electric C este încălzit electric controlat și este prevăzut cu un termoelement legat la un milivoltmetru. Gazele ce ies din tubul de reacție V, după traversarea vasului tampon D, trec prin

robinetul  $r_2$  (cu trei căi), fie în vasul  $E$ , fie în vasul  $F$ , umplute cu NaOH, pentru reținerea HCl rezultat din reacție. Prin robinetul  $r_3$  (cu două cai) hidrogenul gazos trece în biureta de curgere  $B$  sau în atmosferă.

Se deschide robinetul  $r_1$  și se trece un curent de hidrogen, timp de cinci minute, pentru evacuarea aerului din tubul de reacție și a tuturor în acest mod se formează un flux esteo-cvolutiv în  $B$  de hidrogen și oxigen.

Circuitul electric de încălzire a cuptorului se închide, fixarea se realizează pe corpurile de măsurare la temperaturi  $T$  (de exemplu 250°C) la care se va efectua prima determinare. Se reglează debitul hidrogenului la cea 10 ml/min, ceea ce corespunde unei concentrații de corpurilor de măsurare apei din biureta de curgere  $B$ . Viteza de curgere a hidrogenului în  $B$  se stabilește în modul arătat, se realizează încălzirea la temperatura  $T$  (care conține soluție concentrată de NaOH și corpurile de măsurare) pentru a reține HCl format în reacție, astfel ca în biureta de curgere a gazului  $B$  va trece numai hidrogenul NaOH. Apoi a biureta  $B$  se aduce la diviziunea zero, cu ajutorul palmei  $G$ , atașată la un tub flexibil  $H$ . Se închide apoi robinetul  $r_1$  și cu ajutorul  $r_2$  se realizează prin robinetul  $r_3$  și se trece o cantitate timp de 10 min. care se formează în vasul anume (de exemplu vasul  $E$ ). Hidrogenul de curgere trece în biureta. Presiunea se menține constantă, la valoarea presiunii atmosferice, cu o palmă de vasel prin care se egalează nivelul apei din biureta cu cel din ramura  $R$ .

Se vor efectua încă experimente similare pentru determinarea vitezei de curgere a hidrogenului, valoarea notată fiind media celor două determinări.

Pentru determinarea vitezei de curgere a HCl, se deschide robinetul  $r_2$  astfel încât hidrogenul să se evacueze în atmosferă și se stabilește concentrația gazelor de reacție în vasul  $E$ , care conține o soluție de NaOH de concentrație strict cunoscută (de exemplu 25 ml soluție NaOH n 40) și în care se va reține HCl rezultat în reacție, hidrogenul se evacuează printr-un tub cu trece prin vasul vasului  $F$  și care este legat cu atmosfera. Măsurând timpul în care se va elibera o anumită cantitate de HCl rezultat, se va efectua viteza de curgere a HCl reținută în vasul de oțel și prin titrare cu NaOH. Și în acest caz se fac, cel puțin, două determinări vitezei de curgere a HCl obținându-se ca o valoare medie.

La aceeași temperatură  $T$  se repetă operațiile de mai sus stabilind alte viteze de curgere a hidrogenului de la robinetul  $r_1$  (la cinci viteze) pentru a putea extrapola apoi valorile concentrațiilor la viteză nulă. Temperatura cuptorului se ridică la o temperatură  $T_2$  mai mare decât  $T$  cu cea 20°C, prin reglarea corespunzătoare a parametrilor circuitului de încălzire electrică și se repetă determinările, utilizând aceeași metodă de lucru ca la temperatura  $T$ . Se fac determinări similare la alte temperaturi  $T_2$ ,  $T_3$ , ... până la atingerea valorii de 380°C. După ultima determinare se întrerupe curentul electric, lăsând cuptorul să se răcească sub un debit

mic de hidrogen, apoi se închide comunicarea tubului de reacție cu atmosfera

Se citește temperatura camerei  $t$ , °C, și presiunea atmosferică  $P$  și se a din tabele presiunea de vapori a apei la această temperatură, suma dintre presiunea de vapori a apei și presiunea hidrogenului cules egalează valoarea presiunii atmosferice.

### Calculul și interpretarea rezultatelor

Pentru calcularea constantelor de echilibru la temperatura de reacție sunt necesare concentrațiile  $HCl$  și  $H_2$  la echilibru, la această temperatură. Pentru aceasta se vor calcula mai întâi concentrațiile la diverse viteze de curgere a gazelor și apoi se vor extrapola valorile la viteza nulă corespunzătoare stării de echilibru. Frațiile molare ale  $H_2$  și  $HCl$  în stare de gaz, la o viteză dată de curgere a gazelor, vor fi

$$X_{H_2} = v_{H_2} / (v_{H_2} + v_{HCl}) \text{ și } X_{HCl} = v_{HCl} / (v_{H_2} + v_{HCl}) \quad (I.391)$$

unde prin  $v$  s-au notat vitezele de curgere

Viteza de curgere a hidrogenului se poate afla din volumul de hidrogen  $V_{H_2}$  cules în bureta în timpul  $\tau_{H_2}$ , corectat pentru presiunea atmosferică  $P$  și temperatura ambiantă  $t$  și timpul  $\tau_{H_2}$  necesar pentru culegerea acestui volum

$$v_{H_2} = V_{H_2}(P - P_{H_2O}) / \tau_{H_2} \cdot P \quad (I.392)$$

unde  $P_{H_2O}$  este presiunea de vapori a apei la temperatura ambiantă  $t$ . Viteza de curgere a  $HCl$  la temperatura  $t$  și presiunea  $P$  se va calcula pe baza numărului de moli de  $HCl$  cules în vasul ce conține o anumită cantitate (riguros măsurată) de  $NaOH$  de concentrație cunoscută. Astfel, dacă  $n_{HCl}$  reprezintă numărul de moli de  $HCl$  rezultat din reacție și cules în vasul cu soluție de  $NaOH$ , la o anumită viteză de antrenare, atunci volumul de  $HCl$  se va calcula din legea gazelor perfecte:

$$V_{HCl} = n_{HCl} \cdot RT / P \quad (I.393)$$

unde  $P$  este presiunea atmosferică  $T$  - temperatura ambiantă K. Viteza de curgere a  $HCl$  se va obține acum cunoscând și timpul de culegere a  $HCl$ :

$$v_{HCl} = V_{HCl} / \tau_{HCl} \quad (I.394)$$

Se pot determina deci valorile fracțiilor molare ale celor două gaze în amestec, la diverse viteze de curgere a gazelor. Din extrapolarea curbelor obținute în coordonatele fracție molară - viteză de antrenare, pentru viteză nulă, se vor obține tocmai valorile caracteristice echilibrului (figura I.89). Valoarea constantelor de echilibru la temperatura de reacție  $T_r$  se va calcula, conform definiției sale de definiție (I.390), utilizând fracțiile molare obținute pentru viteza de antrenare zero.

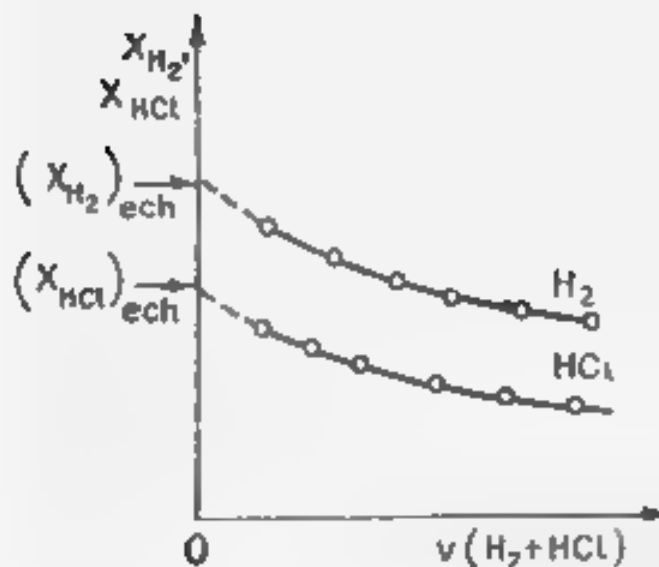


Fig. 189. Determinarea concentrației de echilibru

Cunoscând valoarea  $K$  la temperatura  $T_1$  se calculează  $\Delta G_r^0$  la această temperatură. Se procedează în mod similar pentru determinarea constantei de echilibru și a energiei Gibbs de reacție la celelalte temperaturi ( $T_2, T_3, \dots$ ) și se reprezintă grafic  $\ln K_p$  în funcție de  $1/T$ . Din panta dreptei obținute se calculează valoarea medie a efectului termic standard  $\Delta H_r^0$ . Din  $\Delta G_r^0, T$  și  $\Delta H_r^0$  se calculează  $\Delta S_r^0$ .

Notă. Dacă în reprezentarea  $\ln K_p$  vs  $1/T$  nu se obține o dreaptă, ci o curbă atunci se poate calcula entalpia standard de reacție la o temperatură dată  $T$  ducând tangenta la curbă la această valoare a temperaturii  $\Delta H_{r,T}^0$ , din valorile  $\Delta G_{r,T}^0$  și  $\Delta H_{r,T}^0$  se poate calcula apoi mărimea entropiei standard de reacție  $\Delta S_{r,T}^0$  la temperatura  $T$ .

## C.1. SUGESTII PENTRU ALTE LUCRĂRI

Se poate studia reacția de echilibru în mediu eterogen solid/gaz corespunzătoare descompunerii termice a  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ :



cu deosebită importanță pentru optimizarea bilanțului termic la fabricarea varului și cimentului. În acest caz

$$K_a = K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (1.396)$$

adică experimentul se reduce la măsurarea presiunii de disociere a  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , prin utilizarea unui manometru cu mercur

## BIBLIOGRAFIE.

- 1 Murgulescu I. G., Vălcu R. Introducere în chimie fizică. Termodinamica chimică Vol. III București, 1982.
- 2 Shoemaker David P., Garland Carl W. Experiments in Physical Chemistry New-York, 1967
- 3 Technique of organic Chemistry Editor Arnold Weissberger New York, 1959 Vol. 1 Partea I P. 527-631
- 4 Garau Paul D. Thermodynamic Methods of Investigation, New-York, London, 1965.
- 5 Wilson J. W., Newcombe R. J., Denaro A. R., Rickett R. M. W. Experiments in Physical Chemistry Ed 2 New-York, 1968.
- 6 Daniels Farrington, Mathews Joseph Howard, Williams John Warren, Bender Paul Alberty V. Robert Ed a 6 a New-York, Toronto, London 1962
- 7 Vălcu R. și colab. Lucrări practice de termodinamică chimică Multiplicat Universitatea București, 1972.
- 8 Vasile C., Călugăru Elena, Stoleriu A., Sabhouschi Mihaela, Miha. El Comportarea termică a polimerilor București, 1980
- 9 Ionescu Gh., Aelenei Nicolae, Tarhon Ana, Mihai Elena. Lucrări practice de chimie fizică Multiplicat Institutul Politehnic Iași, 1978.
- 10 Beldie Camelia, Onu Ana. Lucrări practice de termodinamică chimică Multiplicat Institutul Politehnic Iași, 1976.
- 11 Beldie Camelia Ionescu Gh., Onu Ana Chimia fizică (I) Multiplicat, Institutul Politehnic Iași, 1987
- 12 Atkins P. W. Physical Chemistry Ed a 4 a Oxford, 1990
- 13 Praktikum po fiziceskoj himii /Pod red. N. K. Vorobiova M., 1975
- 14 Lupu Liliana Grigorescu Fl., Lupu Livia Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini București, 1986.
- 15 Todor Dumitru N. Analiza termică a mineralelor București, 1972
- 16 Praktikum po fiziceskoj himii /Pod red. I. V. Kudrenșova M., 1986.
- 17 Onu Ana, Beldie Camelia. Termodinamica chimică, Aplicații numerice Iași, 1987.

# CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ

---

## *Capitolul II.1*

### NOȚIUNI TEORETICE

Obiectul de studiu al cineticii chimice îl constituie reacțiile chimice. Cinetica este o parte componentă a chimiei fizice, care e consacrată studiului desfășurării în timp a reacțiilor chimice după un anumit **mecanism**.

Obiectivele principale ale cineticii chimice sunt următoarele:

1. Studiarea legăturilor de desfășurare a reacției chimice în funcție de condițiile experimentale (concentrația reactanților, temperatura etc.) și stabilirea ecuației matematice care redă această dependență.

2. Stabilirea mecanismelor de reacție (detectarea și studiarea compuşilor intermediari, evidențierea etapelor elementare, care adăugă sistemul cercetat și stabilirea ordinii în care ele se realizează).

3. Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor (etapelor) elementare (reacțiilor simple).

4. Studiarea și stabilirea legăturii dintre structura substanțelor și capacitatea de a reacționa.

Catalizei (omogene, eterogene și enzimatice), care de obicei accelerează viteza de reacție, îi aparține un rol important în obținerea substanțelor chimice cu valoare practică, economică, în existența materiei vii. Toate problemele catalizei (inclusiv problema alegerii catalizatorilor) se reduc la problemele fundamentale ale cineticii chimice, adică la stabilirea reacțiilor chimice elementare care stau la baza unui proces global și găsirea legii desfășurării în timp a acestora. Prin aceasta se explică ca cataliza se studiază împreună cu cinetica chimică (se consideră că cinetica chimică include ca un caz particular cataliza).

## II.1.1. Viteza de reacție

Studiul cinetic include măsurarea (înregistrarea) schimbului în timp a concentrației (sau a proprietății fizice corespunzătoare) a unui reactant sau produs de reacție prin folosirea de diferite metode chimice sau fizico-chimice (titrimetrică, spectrofotometrică, volumetrică, conductometrică ș. m. a.). Rezultatele experimentale se prezintă grafic în formă de **curbe cinetice** de transformare a substanțelor inițiale sau de obținere a produsilor. Deci curba cinetică este graficul care ogăndește schimbul concentrației reactanților sau produsilor în timp. De obicei, curba cinetică se prezintă în coordonatele concentrație (sau a proprietății fizice corespunzătoare)—timp.

În baza rezultatelor experimentale, prezentate, de regulă, sub formă de curbă cinetică, se determină viteza de reacție.

Prin viteza de reacție se înțelege modificarea cantității de substanță (a or. carui reactant sau produs) în unitatea de timp, în unitatea de volum (în sisteme chimice omogene: soluții lichide și gazease) sau pe unitatea de suprafață (sau unitatea de masă) în unitatea de timp (pentru sisteme eterogene). Deci pentru un sistem chimic omogen:

$$v = + \frac{1}{V} \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{II } 1^*)$$

unde  $n_2$  și  $n_1$  — numărul de mol. de substanță (reactan. sau produs) către timpul  $t_2$  și, corespunzător,  $t_1$ ,  $V$  — volumul amestecului de reacție. Sau:

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Când volumul de reacție este constant, pentru un sistem închis (nu are loc schimb de masă cu exteriorul)

$$v = + \frac{d}{dt} \left( \frac{n}{V} \right) = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.3})$$

sau

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.4})$$

unde  $C$  reprezintă concentrația substanței (reactantului sau produ-

---

\* Deoarece valoarea numerică a vitezei de reacție, de obicei se schimbă în timpul reacției (fiindcă se schimbă concentrația de reactanți or. și produsilor în timp) expresia (II 1)\* redă viteza medie de reacție  $v$  în intervalul de timp  $t_2 - t_1$ . Semnul minus se introduce când viteza de reacție se determină pe baza descreșterii cantității unuia din reactanți, deoarece diferența  $n_2 - n_1$  în acest caz este o valoare negativă, iar viteza de reacție totdeauna este o mărime pozitivă.

sului de reacție). Expresia (II.3), când  $dt$  este valoare destul de mică ( $dt \rightarrow 0$ ), redă viteza reală de reacție în momentul considerat

$$v = + \left( \frac{dC}{dt} \right)_v \quad (II.5)$$

Din (II.3) – (II.5) rezulta dimensiunile vitezei de reacție [concentrație] · [ timp] (de obicei mol/l · s). Pentru un sistem închis eterogen

$$J = + \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (II.6)$$

unde  $S$  este suprafața de contact a reactanților sau

$$J = + \frac{1}{G} \frac{dn}{dt} \quad (II.7)$$

unde  $G$  este masa unuia din reactanți

Viteza de reacție poate fi evaluată prin metode chimice și fizico-chimice. Metoda chimică este bazată pe determinarea cantității de substanță transformată prin titrare directă sau inversă, iar pentru calculul vitezei se aplică relația (II.4) (figura II.1)

La întrebuintarea metodeor fizico-chimice viteza se determină ca rezultat al măsurărilor schimbului în timp al:

1) densității optice. În acest caz se determină schimbul densității optice a soluției (cauzat la transformarea unui reactant sau produs) la o anumită lungime de undă (de obicei egală cu  $\lambda_{max}$  a substanței care se analizează), iar viteza de reacție

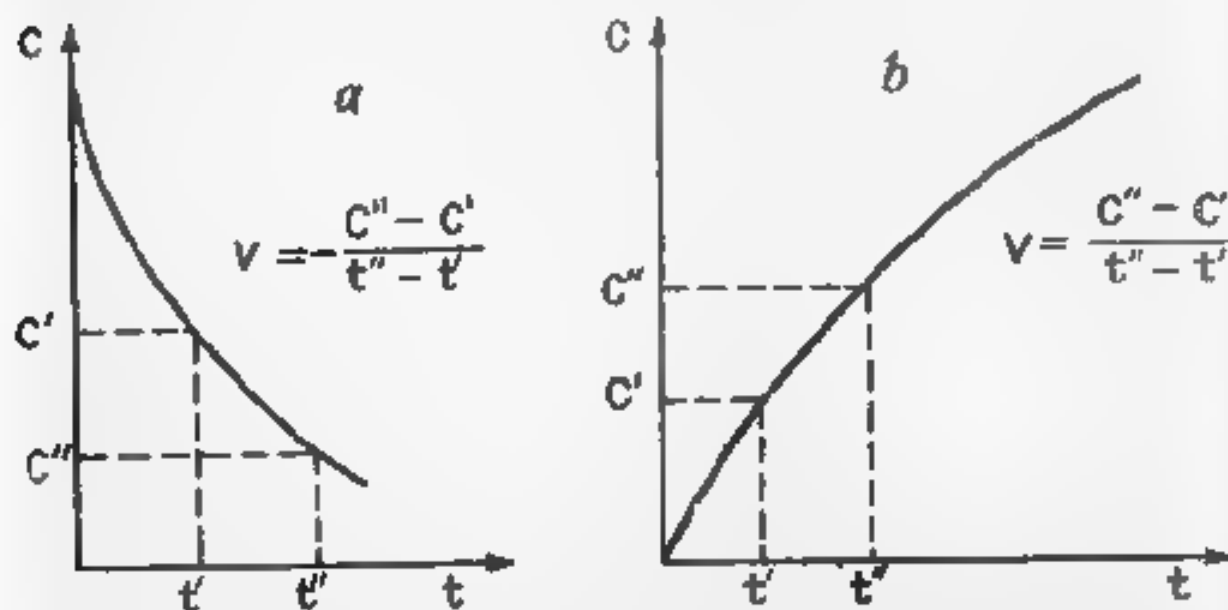


Fig. II.1 Determinarea grafică a vitezei medii de reacție în baza curbei cinetice care reprezintă: a – descreșterea concentrației unuia din reactanți, b – creșterea concentrației unuia din produși



$$v = \pm \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \epsilon \cdot l} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad (11.8)$$

unde  $\Delta D$  - schimbul densității optice în intervalul de timp  $\Delta t$ , s;  
 $\epsilon$  - coeficientul de extincție, l/mol·cm;  $l$  - grosimea stratului, cm

2 volumul de gaz când în urma reacției se elimină o substanță gazoasă:

$$v = \frac{\Delta V}{\Delta t K V_r} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad (11.9)$$

unde  $\Delta V$  - volumul de gaz, cm<sup>3</sup>, care se elimină în timpul reacției în intervalul de timp  $\Delta t$ , s;  $K$  - coeficientul egal cu 24,5 (se introduce pentru exprimarea volumului de gaz eliminat la condiții normale),  $V_r$  - volumul amestecului de reacție (cm<sup>3</sup>)

Viteza de reacție se determină de asemenea prin măsurarea presiunii, electroconductibilității, unghiului de rotație al planului de polarizare (vezi tabelul 11.1) etc.

## 11.1.2 Legea acțiunii maselor

La reacțiile simple, viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților. Aceasta dependență, care exprimă legătura dintre viteza de reacție și concentrația reactanților, ogăndește legea acțiunii maselor (legea fundamentală din cinetica chimică). De exemplu, pentru reacția



$$v = k C_A C_B$$

În cazul când la reacție iau parte diferite cantități de substanță,



$$v = k C_A C_A C_B = k C_A^2 C_B$$

În forma generală pentru reacții simple (în cazul când ceilalți parametri, care influențează viteza - temperatura, mediul etc., sunt constanți) legea acțiunii maselor se reprezintă prin următoarea expresie

$$v = k \prod_{i=1}^m C_i^{v_i} \quad (11.10)$$

unde  $m$  - numărul total al reactanților,  $v_i$  - coeficientul stoechiometric corespunzător

Coeficientul de proporționalitate  $k$  se numește constantă de vi-

leză sau viteză specifică (deoarece  $k=v$ , când produsul concentrațiilor este egal cu unitatea)

La reacțiile complexe (de asemenea pentru cazul celorlalți parametri constanți).

$$v = k \prod_{i=1}^m C_i^{n_i} \quad (11.11)$$

Această expresie diferă de (11.10), deoarece valorile  $n_i$ , de obicei, nu coincid cu coeficienții stoechiometrici  $\nu_i$ . Mărimea  $n_i$  (pentru reacții simple  $\nu_i$ ) poartă denumirea de ordin parțial de reacție și poate căpăta diferite valori (pozitive, negative întregi sau fracționare). Ecuațiile (11.10) și (11.11), care redau dependența vitezei de reacție de concentrația reactanților, se mai numesc ecuații cinetice ale procesului chimic.

### 11.1.3 Ordinul de reacție și molecularitatea

Din (11.10), (11.11) rezultă că puterea la care intervine concentrația reactantului în expresia ce exprimă legea acțiunii maselor (legea vitezei sau ecuația cinetică a procesului chimic) se numește ordin parțial de reacție în raport cu substanța dată. Suma tuturor ordinilor parțiale din ecuațiile (11.11), (11.10) reprezintă ordinul global de reacție —  $n$  (cu sens empiric):

$$n = \sum n_i \quad (11.12)$$

sau

$$n = \sum \nu_i \quad (11.13)$$

(pentru reacții simple)

De exemplu, pentru reacția de formare a acidului iodhidric din elemente (reacție simplă)



$$v = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$$

sau

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Ordinul parțial de reacție în raport cu  $[\text{H}_2]$ , cât și cu  $[\text{I}_2]$  este unitar. Deci  $n=1+1=2$  (ordinul global este doi).

Pentru reacții complexe ecuația cinetică a procesului chimic poate fi asemănătoare cu (11.11), iar uneori este o expresie mai complicată. De exemplu, reacția  $\text{Cl}_2$  cu acidul formic



este o reacție complexă (decurge ca o reacție în lanț), însă viteza de reacție se supune legii:

$$v = k [Cl_2] [HCOOH]$$

(ecuația se aseamănă cu (II.11)).

În cazul interacțiunii  $Br_2$  cu  $H_2$  (la formarea acidului bromhidric la 573 K), care este, de asemenea, o reacție complexă,

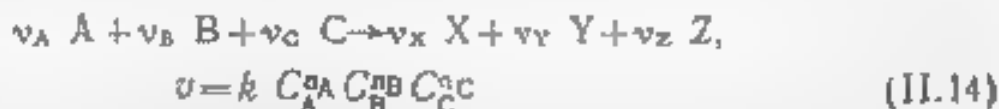
$$v = k \frac{[H_2] [Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k' [HBr]}$$

(deosebirea de (II.11) este evidentă)

Ecuația cinetică a procesului chimic se stabilește pe cale experimentală ca rezultat al studiului dependenței vitezei de reacție de concentrația fiecărui reactant și determinării ordinului parțial corespunzător.

Deci pentru stabilirea ordinului global de reacție este necesar să determinăm mai întâi ordinele parțiale de reacție.

De exemplu, când la reacție iau parte trei substanțe



Pentru determinarea ordinului de reacție poate fi aplicată **metoda de izolare a lui Ostwald**. Reacția se efectuează inițial în prezența unui exces mare de substanțe B și C. În așa caz:

$$v = \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^{n_A} \quad (II.15)$$

unde  $k' = k C_B^{n_B} C_C^{n_C}$

sau

$$\lg v = \lg k' + n_A \lg C_A \quad (II.16)$$

Deci studiind dependența vitezei de reacție de concentrația substanței A prin metoda grafică ( $\lg v = f(\lg C_A)$ , figura II.2), se determină ordinul parțial de reacție  $n_A$  ( $n_A = \lg \alpha$ ). Tot așa, folosind exces de substanțe A și C (sau A și B), se determină  $n_B$  ( $n_C$ ). Astfel se stabilește ordinul global de reacție:  $n = n_A + n_B + n_C$ .

Să analizăm mai detaliat metoda de determinare a ordinului parțial de reacție, bazată pe folosirea ecuației cinetice a procesului chimic (**metoda lui van't Hoff**). Viteza de reacție pentru două concentrații inițiale diferite de substanță A va fi

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_I = k C_{A_I}^{n_A} \quad (II.17)$$

și

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{II} = k C_{A_{II}}^{n_A} \quad (II.18)$$

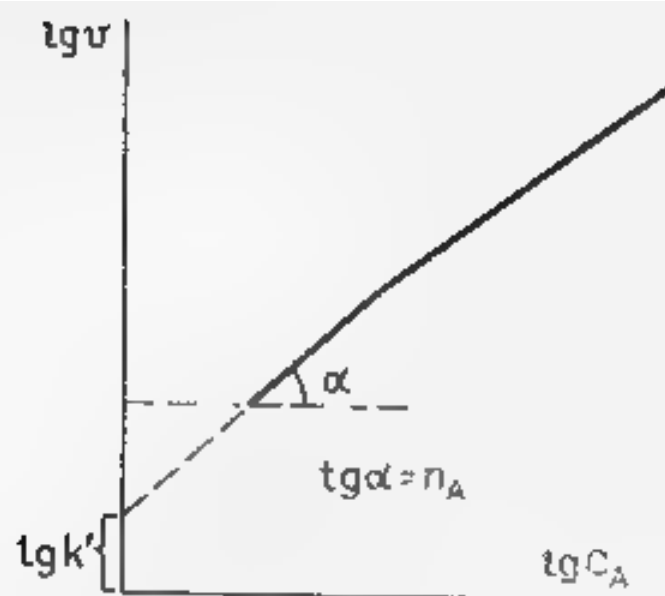


Fig. 11.2 Reprezentarea grafică a ecuației (11.16)

Luând raportul relațiilor (11.17) și (11.18), după logaritmare, se obține ecuația cu ajutorul căreia se determină ordinul parțial de reacție

$$n_A = \frac{\lg \left( \frac{dC_A}{dt} \right)_I - \lg \left( \frac{dC_A}{dt} \right)_II}{\lg C_{A,I} - \lg C_{A,II}} \quad (11.19)$$

sau

$$n_A = \frac{\lg \left( \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right)_I - \lg \left( \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right)_II}{\lg C_{A,I} - \lg C_{A,II}} \quad (11.20)$$

Variantele grafice ale metodei lui Van t Hoff sunt bazate pe folosirea ecuației  $v = kC^n$  în forma logaritmică

$$\lg v = \lg k + n \lg C \quad (11.21)$$

Mai întâi se determină viteza de reacție folosind diferite concentrații initiale de substanță, figura 11.3, a (sau diferite intervale de timp, figura 11.3, b), iar apoi din graficul

$$\lg v = f(\lg C)$$

se determină ordinul de reacție ( $n = \lg \alpha$ )

Când în reacție iau parte mai multe substanțe, se folosește metoda de izolare a lui Ostwald

Alte metode de determinare a ordinului de reacție sunt prezentate mai jos (vezi pag. 290).

**Molecularitatea** reacției oglindește numărul de molecule care iau parte simultan în reacție.

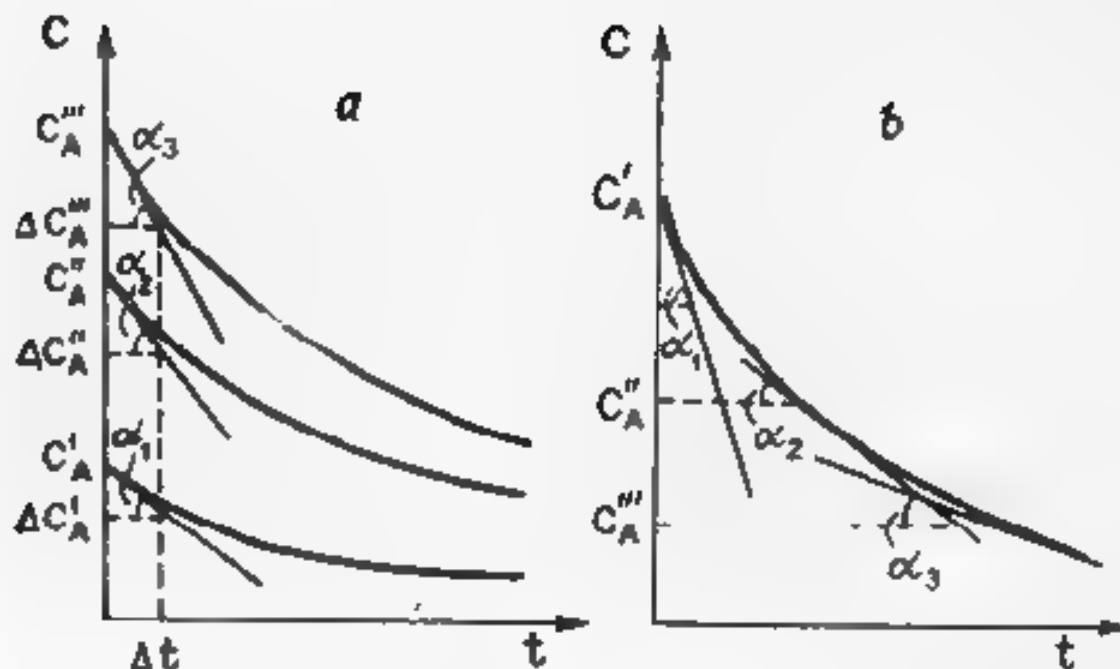


Fig. 11.3. Determinarea ordinii de reacție utilizând diferite concentrații ale de reactanți: (a) la diferite intervale de timp; (b) pentru aceeași concentrație a reactanților.

Molecularitatea (pentru reacții simple) reprezintă numărul moleculelor care iau parte la reacție în conformanța ei ecuației stoichiometrice.

Se deosebesc reacții monomoleculare, bimoleculare și trimoleculare.

Reacțiile chimice se numesc:

monomoleculare	când actul chimic elementar al reacției include transformarea unei molecule;
bimoleculare	când interacționează simultan două specii de molecule sau două molecule identice;
trimoleculare	când interacționează simultan trei molecule identice sau diferite.

De menționat că molecularitatea redă mecanismul reacției chimice elementare, iar ordinul de reacție reflectă dependența formal cinetică a vitezei de reacție de concentrația reactanților (pentru ceilalți parametri constanți). Molecularitatea reacției coincide cu ordinul de reacție numai la reacții simple. Pentru caracteristica reacțiilor complexe se folosește noțiunea de ordin de reacție, care, spre deosebire de molecularitate, poate fi determinat din date experimentale.

## II.1 4. Cinetica reacțiilor simple

Reacții simple la descompunerea cărora reactanții se transformă, practic, complet în produși se numesc ireversibile. Vom examina cinetica acestor reacții de ordinul unu și doi.

**Reacții de ordinul unu** Ecuația chimică a acestor reacții în formă generală se redă prin schema



dar conform legii fundamentale a cineticii chimice

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (\text{II } 22)$$

sau

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (\text{II } 23)$$

Să notăm cu  $a$  concentrația inițială  $C_A^0$  a reactantului, iar cu  $x$  cantitatea transformată în timpul  $t$ . Atunci la timpul  $t$  concentrația substanței nereacționate va fi

$$C_A = [A] = a - x \quad (\text{II } 24)$$

Introducând (II 24) în ecuația (II 22), se obține

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k (a-x) \quad (\text{II } 25)$$

săd

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) \quad (\text{II } 26)$$

La integrarea ecuației (II 26) se obține

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{II } 27)$$

sau

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (\text{II } 28)$$

Din (II 27) se deduc ecuațiile pentru determinarea concentrației substanței nereacționate

$$a - x = ae^{-kt} \quad (\text{II } 29)$$

și cantități de substanță transformată:

$$x = a (1 - e^{-kt}) \quad (\text{II } 30)$$

Reprezentarea grafică a schimbului acestor valori în timp (figura II 4) demonstrează existența unui punct de intersecție. Deci, la timpul  $\tau$ ,

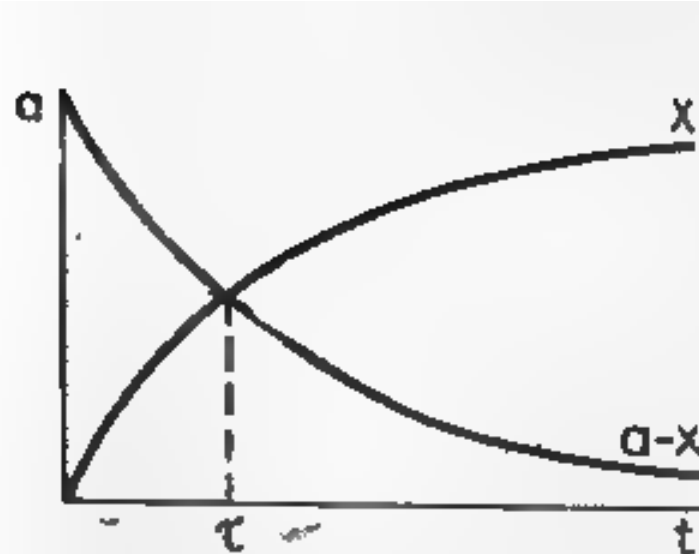


Fig. 114 Dependența concentrației reactantului (substanței nereacționate  $a-x$ ) și produsului de reacție  $x$  de timp pentru reacțiile ireversibile de ordinul unu

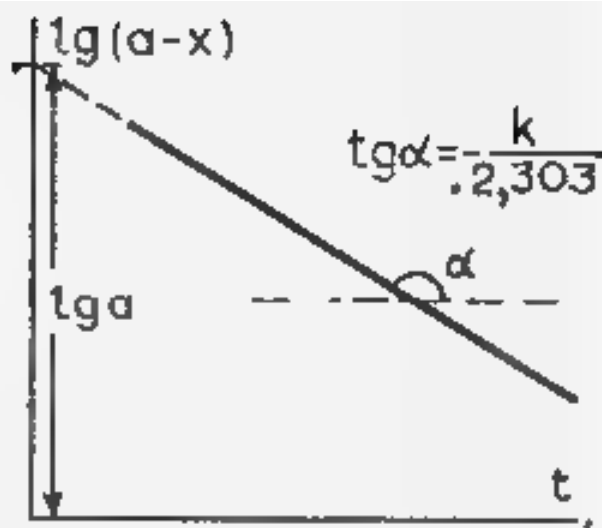


Fig. 115 Dependența  $\lg(a-x)$  de timp pentru reacție de ordinul unu

$$a-x=x \quad (11.31)$$

sau

$$x = \frac{a}{2} \quad (11.32)$$

Concentrația substanței inițiale se reduce la jumătate. Valoarea  $\tau$  redă timpul de înjumătățire.

Din (11.31) rezultă:

$$ae^{-kt} = a(1 - e^{-kt}) \quad (11.33)$$

și, respectiv:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k} \quad (11.34)$$

Deci timpul de înjumătățire la reacțiile de ordinul unu nu este influențat de concentrația reactantului.

**Reacții de ordinul doi.** Considerand schema de reacție



și însemnând cu  $a$  și  $b$  concentrațiile inițiale ale reactanților, iar cu  $x$  cea transformată până la timpul  $t$  (aceeași pentru amii reactanți), viteza de reacție (în forma diferențială) poate fi exprimată prin ecuația:

$$v = \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (11.35)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (11.36)$$

Expresia integrală corespunzătoare va fi.

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (11.37)$$

În cazul când concentrațiile inițiale ale reactanților sunt egale ( $C_A = C_B$  sau  $a=b$ ):

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad \text{forma diferențială} \quad (11.38)$$

sau

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{forma integrală} \quad (11.39)$$

Din (11.39) rezulta că timpul de înjumătățire (când  $x = a/2$ )

$$\tau = \frac{1}{ka}$$

Timpul de înjumătățire la reacțiile de ordinul doi se află în raport invers cu concentrația reactantului.

Din ecuațiile (11.27), (11.37), (11.39) rezultă că pentru stabilirea constantelor de viteză la reacțiile de ordinul doi sunt necesare cunoașterea concentrațiilor inițiale ale reactanților și valoarea lui  $x$  la diferite intervale de timp, care se determină experimental.

Pe cale grafică constanta de viteză la reacții de ordinul doi poate fi determinată utilizând ecuația (11.28) sub forma

$$\lg(a-x) = \lg a - \frac{k}{2,303} t \quad (11.40)$$

(vezi figura 11.5).

În același fel se determină constanta de viteză, când concentrația este reprezentată prin diverși parametri proporționali ei, care se măsoară la desfășurarea reacției corespunzătoare (tabelul 11.1).

În cazul reacțiilor de ordinul doi la determinarea valorii constantei de viteză prin metoda grafică se utilizează ecuația

$$\lg \frac{a-x}{b-x} = \lg \frac{a}{b} + 0,434 (a-b) kt \quad (11.41)$$

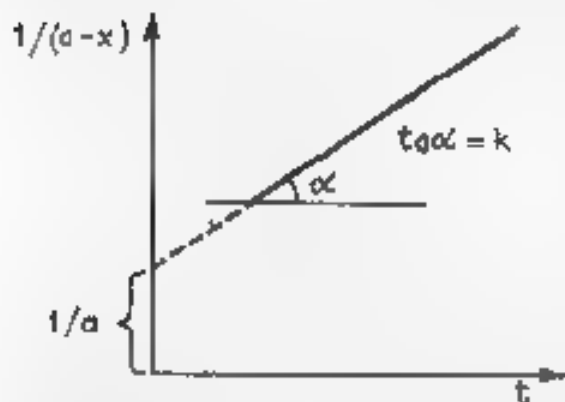


Fig. 11.6. Dependenta  $1/(a-x)$  de timp la o reacție de ordinul doi (când  $a=b$ )

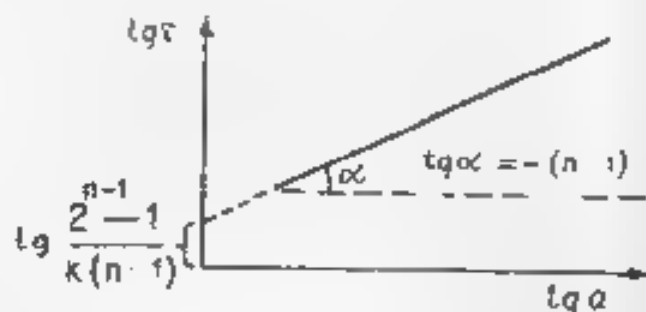


Fig. 11.7. Determinarea grafică a ordinului de reacție în baza dependenței logaritmice a timpului de înjumătățire de  $a$  (vezi ecuația (11.44))



**Tabelul II** Ecuații pentru determinarea constante de viteză la diferite reacții de ordinul unu

Nr	Mărimea care se măsoară	$k$	$t$	În timp ce când se folosesc asemenea expresii
1	Unghiul de rotație al planului de polarizare	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$	$\frac{2,303}{k} \lg (\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \frac{2,303}{k} \lg (\alpha_t - \alpha_{\infty})$	1. Inversia zaharului 2. Mutarotatia glucozei
2	Electroconductibilitatea	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{x_{\infty} - x_0}{x_{\infty} - x_t}$ sau $\frac{2,303}{t} \lg \frac{\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_t}}$	$\frac{2,303}{k} \lg (x_{\infty} - x_0) - \frac{2,303}{k} \lg (x_{\infty} - x_t)$ $\frac{2,303}{k} \lg (\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0}) - \frac{2,303}{k} \lg (\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_t})$	1. Descompunerea ureei 2. Hidratarea anhidridei acetice
3	Volumul	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	$\frac{2,303}{k} \lg V_{\infty} - \frac{2,303}{k} \lg (V_{\infty} - V_t)$	Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen
4	Densitatea optică	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$ $\frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$	$\frac{2,303}{k} \lg (A_{\infty} - A_0) - \frac{2,303}{k} \lg (A_{\infty} - A_t)$ $\frac{2,303}{k} \lg A_0 - \frac{2,303}{k} \lg A_t$	Hidratarea ionilor de cobalt complexați 1. Descompunerea a) $Mn(C_2O_4)_2^{3-}$ b) murexidului în mediu acid 2. Reacția ionilor OH <sup>-</sup> cu verde de malachit
5	Presiunea	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t}$	$\frac{2,303}{k} \lg (P_{\infty} - P_0) - \frac{2,303}{k} \lg (P_{\infty} - P_t)$	Descompunerea a) acetonului b) vaporilor de eter etilic

Indexul 0 înlocuiește valoarea inițială a mărimii corespunzătoare  $t$  a momentului  $t = 0$  după terminarea reacției

sau când  $a=b$

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt \quad (11.42)$$

(vezi figura 11.6)

Măsura constantelor de viteză este indicată în tabelul 11.2

Expresiile timpului de înjumătățire (tabelul 11.2) pot fi utilizate la determinarea ordinului de reacție. De exemplu, din

$$\tau = \frac{1}{k(n-1)} \frac{2^{n-1}-1}{a(2^{n-1}-1)} \quad (11.43)$$

sub forma:

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} - (n-1) \lg a \quad (11.44)$$

se determina ordinul reacției pe cale grafică (figura 11.7). În acest caz  $n = -\lg \alpha + 1$

### 11.1.5 Cinetica reacțiilor complexe

Se considera reacții complexe transformările chimice care decurg prin mai multe (minimum două) reacții elementare cu participarea aceluiași reactanți, produși sau produși intermediari.

**Reacții opuse.** Opuse (reversibile) se consideră reacțiile în care transformările se pot desfășura în ambele sensuri. Schematic astfel de reacții (de ordinul unu în ambele sensuri) pot fi reprezentate astfel:



Ecuatia vitezei globale în formă diferențială este redată de ecuația

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) \quad (11.45)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(L-x) \quad (11.46)$$

unde

$$L = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}$$

După separarea variabilelor și integrare, din (11.46) se obține:

Ecuații cinetice corespunzătoare diferitelor ordine de reacție expresia timpului de înjumătățire și dimensiunile constantelor

Tab. 1

Ordinul de reacție	Ecuația cinetică*			Dimensiunile constantelor		
	Forma diferențială	Forma integrală	Forma liniară	Expresia timpului de înjumătățire	Forma generală	Unitate
0	$\frac{dx}{dt} = k_0$ sau $\frac{dC}{dt} = k_0$	$k_0 = \frac{x}{t}$ sau $k_0 = \frac{C_0 - C}{t}$	$x = k_0 t$ sau $C = C_0 - k_0 t$	$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$	$[x, C] = \text{mol/l}$	$\text{mol/l} \cdot \text{s}$
1	$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$ sau $-\frac{dC}{dt} = k_1 C$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ sau $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$\ln(a-x) = \ln a - k_1 t$ sau $\ln C = \ln C_0 - k_1 t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$  $t_{1/2} = \frac{2.303 \lg 2}{k_1}$	$[k_1] = \text{[time]}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$
2	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$ sau $-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ sau $k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k_2 t$ sau $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$  $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0}$	$[k_2] = \text{[conc]}^{-1} \text{[time]}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$

\* Ecuațiile sunt urmate de indicele corespunzător ordinului de reacție (astfel de notări se întâlnesc în manuale și sunt utilizate pe scară largă și în această carte)

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 (a-x) - k_{-1} (b+x)} \quad (11.47)$$

Considerând condițiile de echilibru  $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ , din (11.45) rezultă:

$$K_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b+x_e}{a-x_e} \quad (11.48)$$

Din suma  $k_1 + k_{-1}$  (11.47) și raportul acestor constante (11.48) se obțin expresiile pentru calculul valorilor  $k_1$  și  $k_{-1}$ :

$$k_1 = \frac{K_e}{t(K_e + 1)} \ln \frac{K_e a - b}{K_e (a-x) - (b+x)} \quad (11.49)$$

și

$$k_{-1} = \frac{1}{t(K_e + 1)} \ln \frac{K_e a - b}{K_e (a-x) - (b+x)} \quad (11.50)$$

**Reacții paralele.** Paralele se consideră reacțiile în care o substanță reacționează simultan în mai multe direcții cu formarea mai multor produși.

Schemă generală a reacției în cazul cel mai simplu (reacțiile paralele sunt de ordinul unu) poate fi redată astfel:



Viteza globală de reacție (viteza cu care se consumă reactantul A) este dată de expresia:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \quad (11.51)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x) = (k_1 + k_2) (a-x) \quad (11.52)$$

Integrând (11.52), pentru suma constantelor se obține expresia:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (11.53)$$

Din raportul expresiilor vitezei reacțiilor paralele

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a-x) \quad (11.54)$$

și

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (a-x) \quad (11.55)$$

rezultă

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (II.56)$$

sau

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} \quad (II.57)$$

Din (II.53) și (II.57) se obține:

$$k_1 = \frac{x}{x} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (II.58)$$

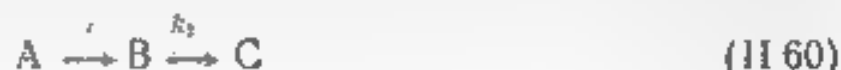
și

$$k_2 = \frac{x_2}{x} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (II.59)$$

Deci, pentru calcularea constantelor de viteză  $k_1$  și  $k_2$  se utilizează ecuațiile (II.58) și (II.59) după determinarea preliminară în mod experimental a valorilor  $x_1$ ,  $x_2$  și  $x = x_1 + x_2$  în dependență de timp.

**Reacții succesive** Succesive (consecutive) se numesc reacțiile la care produșii nu se obțin direct din substanțele inițiale, dar prin formarea a unaia sau a mai multor compuși intermediari.

Cel mai simplă succesiune de reacții, la care participă numai două reacții de ordinul unu, poate fi reprezentată prin schema:



$$t=0 \quad a \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad a-x \quad y \quad z$$

Variația concentrațiilor substanțelor A, B și C (sub fiecare substanță în (II.60) s-a notat concentrația inițială și la timpul  $t$ ) cu timpul se redă prin expresiile:

$$a-x = ae^{-k_1 t} \quad (II.61)$$

$$y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (II.62)$$

$$z = a \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (II.63)$$

Curbele  $a-x$ ,  $y$  și  $z$ , funcții de timp ale unei succesiuni de două reacții de ordinul unu, sunt reprezentate în figura II.8.

Din (II.62), deoarece în poziția de maxim (când  $t = t_{\max}$ , figura II.8)  $\frac{dy_{\max}}{dt} = 0$ , se obține:

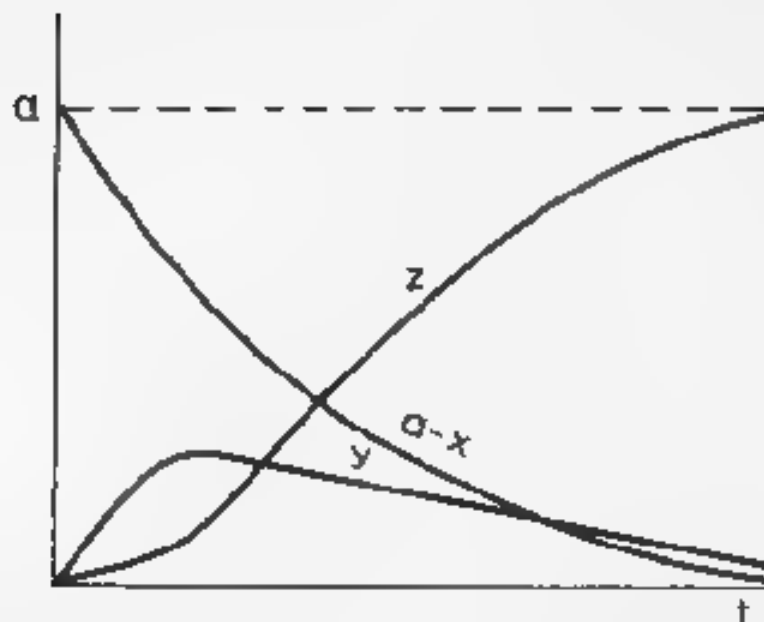


Fig. 11.8 Curbele cinetice ale unei succesiuni de două reacții de ordinul unu de tipul:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1} \quad (11.64)$$

a) Înlocuind în (11.62)  $t_{\max}$  din (11.64) — se obține:

$$y_{\max} = a \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left( e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} \right) \quad (11.65)$$

Deci valoarea  $y_{\max}$  depinde de raportul constantelor  $k_1$  și  $k_2$  (figura 11.8).

Din datele reprezentate în figura 11.9 rezultă că concentrația compusului intermediar  $y$  după un interval comparativ mic de timp (în dependență de  $k_2/k_1$ ) atinge valoarea maximă, care rămâne, practic, neschimbată (staționară) într-un interval mare de timp în

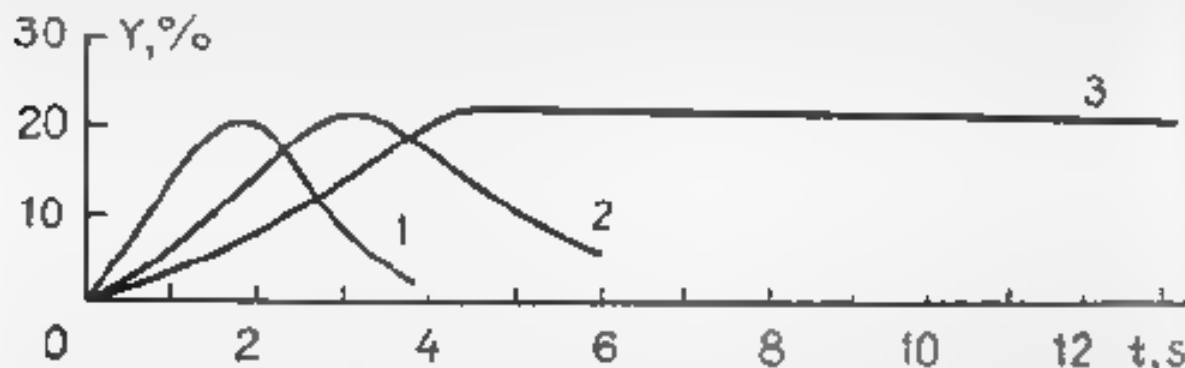


Fig. 11.9 Variația concentrației compusului intermediar cu timpul pentru diferite valori ale constantelor  $k_1$  și  $k_2$  într-o succesiune de două reacții de ordinul unu de tipul:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

decursul reacției. Aceasta are loc, deoarece viteza de formare a substanței intermediare este egală cu viteza de transformare a ei în produs. Deci viteza rezultantă va fi:

$$\frac{dy}{dt} = 0 \quad (11.66)$$

Concluziile aduse mai sus constituie baza unei metode importante de calcul al reacțiilor complexe, numită metoda stării staționare sau aproximația stării staționare.

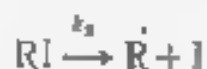
### Metoda stării staționare

Esența metodei stării staționare (concentrațiilor staționare) constă în faptul că în sistemul de ecuații diferențiale, care descriu un proces chimic complicat, viteza de transformare a intermediarilor în condiții staționare se egalează cu zero și astfel se obțin un sir de expresii, prin rezolvarea cărora rezultă concentrațiile intermediarilor în funcție de concentrațiile substanțelor inițiale (sau a produsilor). Metoda se aplică, când toți intermediarii sunt substanțe relativ active, iar concentrația lor este cu mult mai mică decât a substanțelor inițiale și a produsilor. Metoda stării staționare servește la calculul vitezei de reacție dintr-un mecanism presupus (pentru a putea compara ecuația vitezei, astfel dedusă cu cea găsită experimental). În cazul când aceste expresii coincid, se conchide, că schema presupusă reflectă procesul real care decurge în sistemul cercetat.

De exemplu, la reacția RI cu HI experimental s-a stabilit:

$$\left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{exp}} = \left\{ k_1 + \frac{k_2}{[HI]_0} \right\} [RI] [HI] \quad (11.67)$$

Pentru acest proces s-a propus următoarea schemă:



Conform schemei ecuația vitezei se reprezintă astfel:

$$\left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{schemă}} = k_1 [RH] [HI] - k_4 [\dot{R}] [I_2] + k_5 [I]^2 [M] \quad (11.68)$$

Astfel ecuația include  $[\dot{R}]$ , care se determină aplicând metoda concentrațiilor staționare:

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = k_2[R] - k_3[\dot{R}][H] - k_4[\dot{R}][I_2] \quad (II\ 69)$$

și

$$\frac{d[I]}{dt} = k_2[R] + k_3[\dot{R}][H] - k_4[\dot{R}][I_2] - 2k_5[I]^2[M] \quad (II\ 70)$$

Din condiția de staționaritate,

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[I]}{dt} = 0$$

și din (II 69) se obține:

$$[R] = \frac{k_2[R]}{k_3[H] + k_4[I_2]} \quad (II\ 71)$$

La însumarea (II 70) cu (II 69) (când  $[I]$  și  $[R]$  sunt staționare) se obține:

$$k_5[I]^2[M] = k_2[R] \quad (II\ 72)$$

Introducând în (II 68) valoarea  $[\dot{R}]$  prin expresia (II 71), ținând cont de (II 72) și că  $[H] + [I_2] = [H]_0$  cu admiterea  $k_3 = k_4$ , rezultă

$$\left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{schema}} = k_1 + \frac{k_2}{[H]_0} [R][H] \quad (II\ 73)$$

Datorită coincidenței depline a ecuației vitezei deduse (II 73) cu cea experimentală (II 67), se poate concluziona că schema propusă oglindește procesul real, care decurge la interacțiunea RI cu H.

## II 16. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare

**Regula lui van't Hoff.** Experimental s-a stabilit că la mărirea temperaturii cu zece grade viteza de reacție crește de 2-4 ori (regula lui van't Hoff)

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{\dots} \quad (II\ 74)$$

unde  $v_{T_2}$  și  $v_{T_1}$  vitezele de reacție la temperatura  $T_2$  și, corespunzător,  $T_1$ ;  $\dots$  coeficient de temperatură valorile cărui sunt 2-4. Deci

$$\dots = \frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 3 \quad (II\ 75)$$



unde  $k_T$  și  $k_{T+10}$  sunt constantele de viteză la temperatura  $T$  și, corespunzător,  $T + 10$  sau

$$\lg (k_{T+10}/k_T) = \frac{\lg j}{10} (T_2 - T_1) \quad (11.76)$$

Expresie (11.74) și (11.75) pot fi utilizate la determinarea valorilor  $\tau_{T_2}$  (sau  $k_{T+10}$ ), când se cunosc valorile  $\tau_{T_1}$  (sau  $k_T$ ) și  $j$  (când valoarea exactă a coeficientului de temperatură nu se cunoaște, se utilizează  $j \approx 3$ ). Din aceste expresii pentru  $\tau_{T_2}$  (sau  $k_{T+10}$ ) se obțin valori aproximative, deoarece se vede, în general, că dată cu creșterea temperaturii

**Ecuatia lui Arrhenius.** Mai exact variația constantei de viteză cu temperatura este redată de ecuația lui Arrhenius sub formele empirică

$$\ln k = - \frac{B}{T} + C \quad (11.77)$$

diferențială

$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad (11.78)$$

integrală

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (11.79)$$

exponențială

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (11.80)$$

unde  $A$  – factor preexponențial (sau factor de frecvență),  $E_a$  – energia de activare;  $R$  – constanta generală a gazelor ( $8,314 \text{ J/mol} \times \text{K}$ ).

Energia de activare este energia superioară nivelului mediu (excesul de energie), pe care trebuie s-o posede moleculele la temperatura dată, pentru a participa direct la reacția chimică (figura 11.10)

### Determinarea experimentală a energiei de activare

Experimental  $E_a$  se determină:

1) Prin metoda grafică. Expresia (11.79) este ecuația unei drepte. Dacă se cunoaște  $k$  la diferite temperaturi, prezentând grafic dependența  $\lg k = f(1/T)$ , se determină

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{E_a}{2,303R}$$

din care se deduce energia de activare (vezi figura 11.11).

Metoda grafică permite a determina și valoarea coeficientului preexponențial  $A$ , deoarece, când  $1/T = 0$  (la extrapolarea dreptei obținute către axa ordonatelor), din (11.79) rezultă că

$$\lg A = \lg k$$

(vezi figura 11.11)

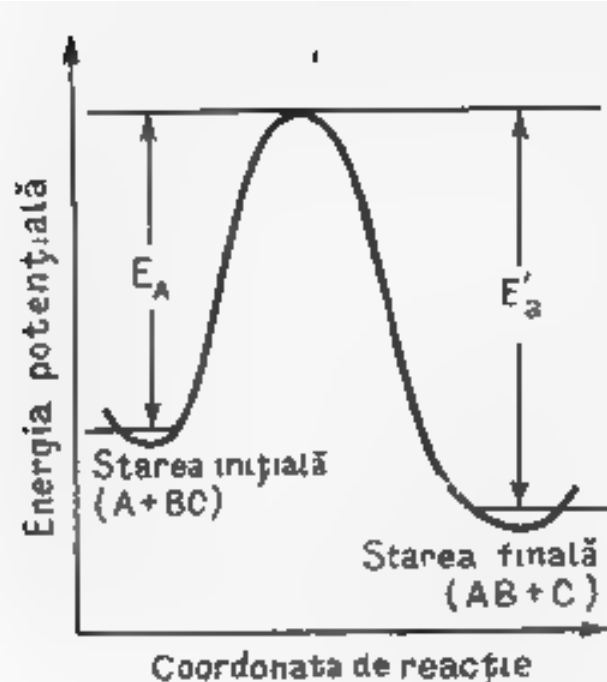


Fig. II 10 Variația energiei potențiale pentru reacția  $A+BC \rightarrow AB+C$ ,  $E_A$  — energia de activare a reacției directe iar  $E'_a$  — a reacției opuse

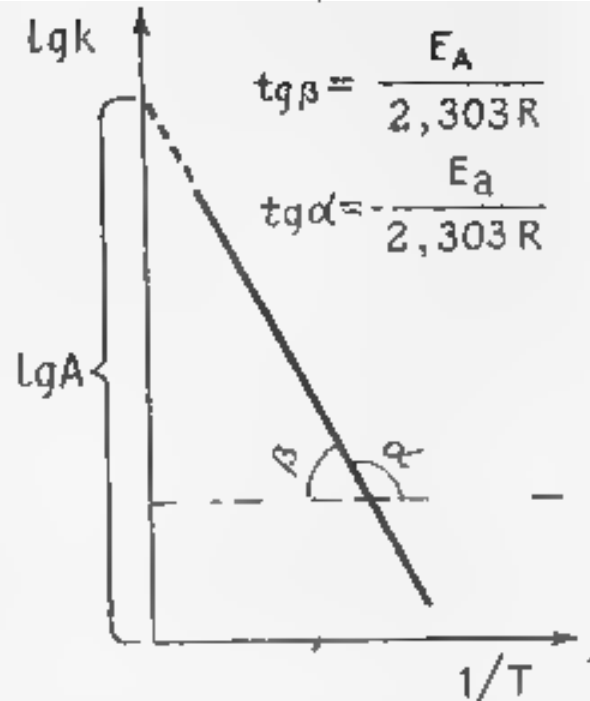


Fig. II 11 Influența temperaturii asupra constantei de viteză în coordonate  $\lg k$  și  $1/T$  (graficul Arrhenius)

2) Prin metoda analitică (de calcul) În acest caz se utilizează relația

$$E_a = 2,303 R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \quad (II 81)$$

Deci, când se cunosc constantele de viteză la două temperaturi ( $k_{T_1}$  și  $k_{T_2}$ ), se poate calcula valoarea  $E_a$ .

Din (II 81) rezultă că atunci când se cunosc  $E_a$  și  $k_{T_1}$ , se poate calcula valoarea  $k_{T_2}$ .

## II 17. Noțiuni de teorii în cinetica chimică

În mod concis vom examina cele mai esențiale teorii cinetice ale reacțiilor chimice: teoria activării prin ciocnire și teoria stării de tranziție (teoria vitezelor absolute de reacție), exemplificând doar prin calculele corespunzătoare pentru reacțiile bimoleculare cu prezentarea formulelor de bază.

## Teoria ciocnirilor intermoleculare activate

Bazată pe teoria cinetica a gazelor, teoria ciocnirilor încearcă să calculeze viteza de reacție (constanta de viteză) pornind de la premisa că formarea produsilor de reacție este precedată de apropierea în spațiu a moleculelor de reactanți (se admite existența ciocnirilor intermoleculare). Admițând că fiecare ciocnire conduce la reacție chimică, viteza de reacție poate fi calculată pornind de la numărul de ciocniri  $Z_{AB}$  ale moleculelor A și B în 1 cm<sup>3</sup> pe secundă (când centrul uneia din molecule se află la o distanță nu mai mare de  $r_A + r_B$  de centrul celeilalte, unde  $r_A$  și  $r_B$  prezintă raza moleculelor A și, corespunzător, B):

$$Z_{AB} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} \quad (11.82)$$

unde  $n_A$  și  $n_B$  — numărul de molecule A și B în 1 cm<sup>3</sup>,  $k_B$  — constanta lui Boltzmann,  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  — masa redusă,  $m_A$  și  $m_B$  — masele

și moleculelor A și, corespunzător, B

Suprapunând datele experimentale cu cele calculate în baza ecuației (11.82), s-a constatat că valoarea vitezei de reacție (constanței de viteză) experimentale este cu mult mai mică decât cea obținută pe cale teoretică. Existența diferenței extrem de mare dintre numărul de ciocniri și al celui de molecule transformate (vitezei de reacție), cât și a dependenței vitezei de reacție de temperatură a condus la ipoteza ciocnirilor active. Din esența acestei ipoteze rezultă că nu orice ciocnire între molecule (reactanți) conduce la o reacție chimică (majoritatea lor sunt ciocniri elastice, care schimbă doar direcția și viteza moleculelor, fără a se transforma în produși de reacție), ci numai acelea în care energia ciocnirii depășește (pentru un mol) o valoare critică, care reprezintă nu altceva decât energia de activare  $E$ . Numărul specific de ciocniri eficiente  $Z_{AB}^*$  este dat de expresia:

$$Z_{AB}^* = Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (11.83)$$

Numărul moleculelor care reacționează în așa caz este determinat de numărul ciocnirilor active  $Z_{AB}^*$ . Deci

$$-\frac{dn}{dt} = Z_{AB}^* = Z_{AB} e^{-E/RT} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} \quad (11.84)$$

Pentru a trece la viteza de reacție mai trebuie de înlocuit valorile  $n_A$  și  $n_B$ , molec/cm<sup>3</sup>, din ecuația (11.84) în  $C_A$  și, corespunzător,  $C_B$ , mol/l, utilizând expresiile

$$n_A = \frac{C_A N_A}{1000} \text{ și } n_B = \frac{C_B N_A}{1000} \quad (11.85)$$

unde  $N_A$  este numărul lui Avogadro. Atunci ecuația (II 84) ia forma:

$$v = \frac{dC_A}{dt} = \frac{N_A (r_A + r_B)^3}{1000} \left\{ \frac{8\pi k_B T}{h} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} C_A C_B \quad (\text{II } 86)$$

Considerând legea vitezei pentru o reacție bimoleculară:

$$v = k_2 C_A C_B \quad (\text{II } 87)$$

din suprapunerea ecuațiilor (II 86) și (II 87) rezultă expresia pentru calculul constantei de viteză

$$k_2 = \frac{N_A (r_A + r_B)^3}{1000} \cdot \left\{ \frac{8\pi k_B T}{h} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} \quad (\text{mol l}^{-1} \text{ s}) \quad (\text{II } 88)$$

Notând prin  $Z_0$  expresia

$$\frac{N_A (r_A + r_B)^3}{1000} \cdot \left\{ \frac{8\pi k_B T}{h} \right\}^{1/2} = Z_0 \quad (\text{II } 89)$$

ecuația (II.88) ia forma

$$k_2 = Z_0 e^{-E/RT} \quad (\text{II } 90)$$

Valoarea  $Z_0$  poate fi calculată prin ecuația (II 89), când se cunosc masele și diametrele efective ale reactanților. Ținând seama de ecuația lui Arrhenius (II 80), în conformitate cu teoria activării prin ciocnire, rezultă că și factorul preexponențial  $A$  este dat de expresia (II 89), deci  $Z_0 = A_{calc}$ . De aici decurge semnificarea moleculară și valoarea factorului preexponențial, care deci poate fi calculat utilizând ecuația (II.89).

La calculul constantei de viteză în baza ecuației (II 88) sau (II 90) frecvent se obțin valori mai mari decât cele experimentale (mai ales pentru reacțiile care decurg în soluție). Pentru a echilibra aceste valori, în expresiile (II 90), (II 88) se introduce un factor de corecție, numit factorul steric  $P$ , dat de raportul

$$P = \frac{A_{exp}}{A_{calc}} \quad (\text{II } 91)$$

sau

$$P = \frac{k_2^{exp}}{k_2^{calc}} \quad (\text{II } 92)$$

Factorul steric sugerează existența unor poziții ale particulelor în timpul ciocnirii favorabile desfășurării reacției chimice, explicate prin necesitatea apropierei în spațiu a legăturilor, respectiv a grupelor angajate în transformarea chimică. În general  $P < 1$  și poate lua o gamă largă de valori, atingând până la  $10^{-3}$ , și chiar sub această cifră.

Deci, în baza teoriei activării prin ciocnire, constanta de viteză (viteza) a unei reacții bimoleculare trebuie formulată astfel:

$$k_2 = P Z_{AB}^* = P Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (\text{II } 93)$$

Valoarea activării prin ciocnire rezulta din următoarele fapte:  
- a introdus în teoria cineticii chimice ideile utile despre ciocniri și energie de activare;

- a prezentat deducerea corectă a expresiei pentru constant de viteză (vezi, de exemplu, ecuația (II 90), care după forma coincide cu ecuația lui Arrhenius (II 80)).

- a dat posibilitatea de a calcula constanta de viteză a multor reacții, utilizând valoarea energiei de activare determinată experimental (când se admite valoarea  $P=1$ ).

Neajunsurile teoriei activării prin ciocnire sunt următoarele:  
- nu oferă metoda pentru calculul teoretic al valorii energiei de activare,

- nu totdeauna explică natura factorilor  $f$  și nu dă metoda pentru calculul teoretic al acestor valori (ce se determină ulterior expresia (II 91) sau (II 92) prin suprapunerii datelor corespunzătoare experimentale și calculate)

- nu explică influența solventului, a presiunii de gaze inert și a altor factori asupra vitezei de reacție,

- nu ține seama de particularitățile moleculelor reactante, dintre care unele ciocniri cu ele pot să aibă loc și fără activare. În acest caz neajunsurile sus numite sunt înafară de teoria stării de tranziție sau complexului activat (frecvent numită și teoria stării de tranziție sau complexului activat). Elaborarea și dezvoltarea de P. D. Bartlett și R. G. W. Norrish (1935),

### **Teoria complexului activat (a stării de tranziție)**

Baza teoriei complexului activat o constituie admiterea că la desăvârșirea oricărei reacții chimice (de exemplu a unei reacții moleculare  $A + BC \rightarrow AB + C$ ) configurația inițială a atomilor ( $A + BC$ ) trece în cea finală ( $AB + C$ ) prin variația încontinuu a distanțelor interatomice (în cazul examinat  $r_{AB}$  și  $r_{AC}$ , când atomul A se apropie de molecula BC, parcurgând dreapta care unește atomii B și C). În decursul acestui proces inevitabil există o configurație intermediară, numită stare de tranziție sau complex activat, care scindează spontan cu formarea, de regulă, a produșilor de reacție (pentru cazul examinat starea de tranziție a celor trei atomi poate fi reprezentată astfel  $A \cdots B \cdots C$  sau  $ABC^*$  - complex activat, unde simbolul  $\cdots$  indică starea de tranziție). De menționat că complexul activat seamănă cu o moleculă obișnuită, dar este mai bogat în energie decât reactanții și produșii (posedă o energie maximă), de aceea el este foarte nestabil, are o viață foarte scurtă și nu poate fi izolat sau pus în evidență direct (el se scindează foarte repede, cu o viteză deosebită fie în produsii de reacție, fie în componentii inițiali), însă configurația lui se poate determina prin calcul. Deci teoria stării de tranziție își concentră atenția asupra configurației reactanților tocmai în momentul când ea trece în produșii de reacție. Anume această configurație, intermediară între

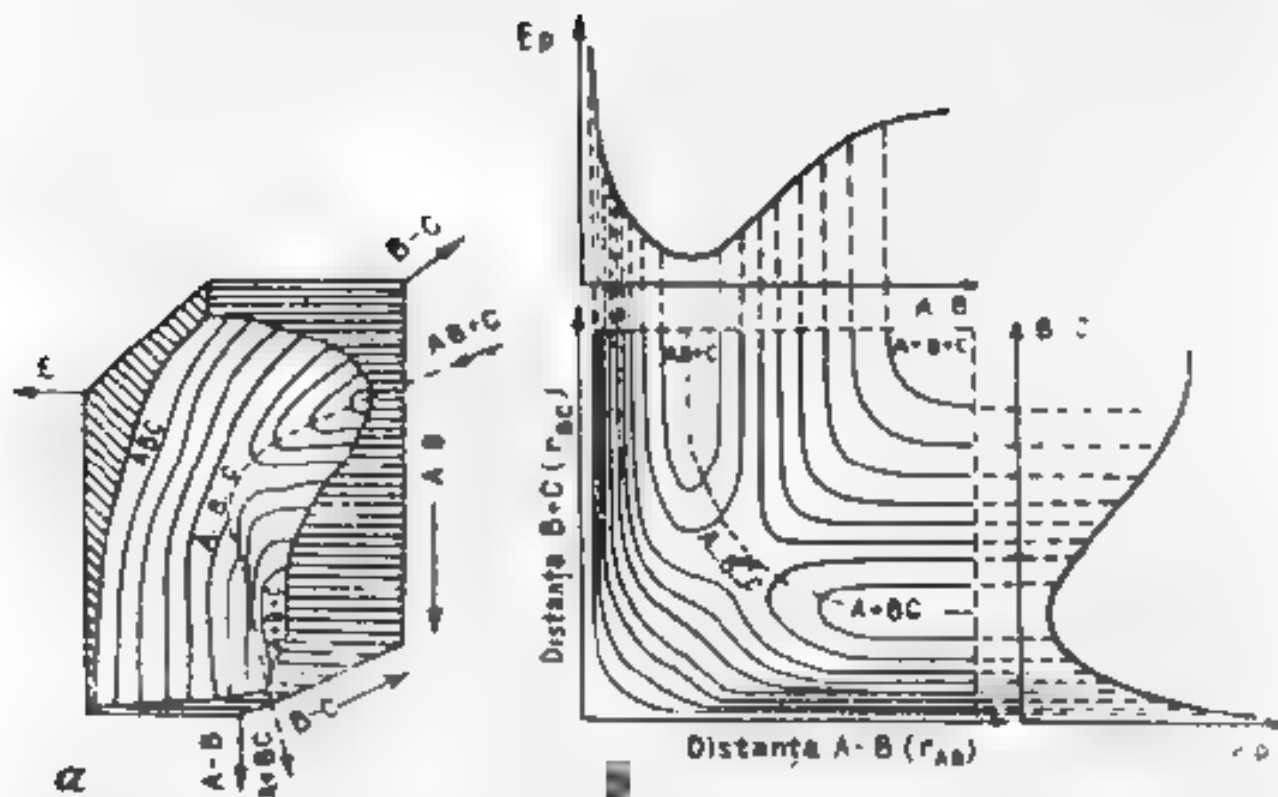


Fig. 112 Suprafața de energie potențială pentru reacția  $A + BC \rightarrow AB + C$  (a), proiecta curbeor de nivel din ea în planul  $A-B, B-C$  (b)

reactanți și produși de reacție, este numită stare de tranziție (complex activat).

Variația energiei întregului sistem examinat (e vorba de reacția bimoleculară  $A + B + C \rightleftharpoons A + B + C \rightarrow A + B + C$  în timpul procesului chimic este redată de o diagramă tridimensională. Într-un sistem de coordonate rectangulare în care distanțele dintre moleculele  $AB$  ( $r_{AB}$ ) și corespunzător,  $BC$  ( $r_{BC}$ ), se notează pe cele două axe ce se găsesc în plan orizontal, iar energia pe a treia axă a sistemului de coordonate rectangulare. Punctele de energie egală sunt unite între ele prin curbe de nivel obținându-se imaginea din figura 1112, care reprezintă suprafața de energie potențială pentru reacția  $A + BC \rightleftharpoons ABC^* \rightarrow AB + C$ . De menționat că ansamblul de stări posibile ale sistemului, care urmăresc mereu energii potențiale cât mai joase (notat  $acb$  — linia punctată din desen) reprezintă calea de reacție sau coordonata de reacție. În plan variația energiei potențiale a sistemului reactant de-a lungul coordonatei de reacție este reprezentată în figura 1110.

Diagrama corespunde unei reacții exoterme, în care produși de reacție au un conținut energetic mai mic ca al reactanților. Este porțiunea de curbă în care, practic, energia este constantă,  $\Delta H$  — căldura de reacție,  $E_c$  — energia clasică de activare, iar  $I$  — energia de activare. Deci curba (figura 1110) reprezintă drumul pe care trebuie să l urmeze reactanții pentru a se transforma în produși de reacție. Maximul acestei curbe (porțiunea de curbă  $\delta$ ) corespunde complexului activat (pentru cazul examinat  $ABC^*$ ).

Deci teoria complexului activat da posibilitatea de a deduce energia de activare cunoscând suprafețele de energie potențială pentru sistemul examinat (cel mai mare obstacol în calea realizării acestei perspective îl formează dificultatea de a construi suprafețe de energie potențială suficient de precise)

Pentru tratarea statistică a vitezei de reacție și constantei de viteză în teoria complexului activat se utilizează un șir de postulate, printre care și acela că complexul activat se află în echilibru cu reactanții

Proiecția în planul A-B, B-C a reliefului din figura II.12, *a* reprezintă o hartă de energie potențială (vezi figura 12, *b*) Ecuația constantei de viteză pentru o reacție bimoleculară ( $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger \rightarrow \text{Produs}$ ) poate fi reprezentată sub forma:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (\text{II.94})$$

unde

$$K^\ddagger = \frac{F_{AB}^\ddagger}{F_A F_B} e^{-F_a^\ddagger/RT} \quad (\text{II.95})$$

în care  $F_A, F_B$  — funcțiile de partiție globale ale reactanților;  $F_{AB}^\ddagger$  — funcția de partiție a complexului activat,  $\kappa$  — coeficient de transmisie introdus în ecuația (II.94) având în vedere posibilitatea reflectării în starea inițială chiar a sistemelor activate (complexului activat) Pentru multe reacții  $\kappa=1$  Aceasta înseamnă că fiecare complex activat se transformă în produs Când există posibilitatea reîntoarcerii unor complecși activați în starea inițială (pentru procese neadeabate),  $\kappa < 1$ .

Calculul constantei de viteză frecvent se efectuează utilizând ecuația în care figurează parametru termodinamic de activare Constanta de echilibru pentru formarea complexului activat ( $K^\ddagger$ ) poate fi corelată cu entalpia liberă de reacție a complexului activat

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G_0^\ddagger/RT} \quad (\text{II.96})$$

Deci, în acest caz ecuația (II.94) ia forma

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_0^\ddagger/RT} \quad (\text{II.97})$$

$\Delta G_0^\ddagger$  este entalpia liberă de activare definită de ecuația

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \Delta S_0^\ddagger \quad (\text{II.98})$$

în care  $\Delta H_0^\ddagger$  — variația entalpii de activare,  $\Delta S_0^\ddagger$  — variația entropiei de activare

Substituind în (II.97), se obține

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{II.99})$$

Suprapunând ecuația (II 99) (în premisa ca  $\kappa=1$ ) cu cea rezultantă în baza teoriei activării prin ciocnire (pentru o reacție bimoleculară):

$$k_2 = PZ_{AB} e^{-E_1/RT}$$

se observă că, identificând pe  $\Delta H_0^\ddagger$  cu  $E_1$ , coeficientul preexponențial din ecuația lui Arrhenius este definit de expresia,

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_0^\ddagger/R} \quad (\text{II } 100)$$

Raportul  $\frac{k_B T}{h}$  are o valoare de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  în timp ce numărul de ciocniri bimoleculare  $Z_{AB} = 10^4 - 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  este mai mic decât acești termeni și ni identici. Rezultă deci că

$$P \approx e^{\Delta S_0^\ddagger/R} \quad (\text{II } 101)$$

Teoria complexului activat da posibilitatea de a calcula valoarea factorului  $P$ , care prezintă cummirea la activare dintr-o parte și de altă parte el reprezintă o măsura a probabilității ca starea de tranziție să ia naștere, ca moleculele se adopte o configurație favorabilă formării stării de tranziție, ca moleculele să aibă poziția optimă necesară în momentul ciocnirii, ca fluctuațiile energiei necesare de moleculă să elibereze o anumită legătură a ei. Marimile termodinamice  $\Delta S_0^\ddagger$  și  $\Delta H_0^\ddagger$  pot fi calculate cu ajutorul metodei statistice din parametrii structurali, încaz se poate calcula coeficientul vitezei absolute de reacție. Și invers, teoria complexului activat da posibilitatea de a calcula în baza valorilor experimentale ale coeficientului de viteză și a energiei de activare ale valorilor  $\Delta H_0^\ddagger$ ,  $\Delta S_0^\ddagger$  și  $\Delta G_0^\ddagger$ .

Generalizând, se poate afirma că valoarea coeficientului de teoria complexului activat constă în faptul că ea a introdus în teoria cinetică un șir de noțiuni care s-a demonstrat că este posibil de calculat:

- a) constantei de viteză numai în baza proprietăților elementare ale reactanților (configurație geometrică, dimensiunile lor etc);
- b) natura barierelor de potențial (energii de activare);
- c) valorile a formei  $P$  - coeficientului preexponențial din ecuația Arrhenius pentru orice tip de reacție (mono-, bi- și trimoleculară) (când sunt cunoscute parametrii moleculari ai complexului activat).

Teoria complexului activat a îmbinat cursul reacției cu variația distanțelor interatomice ale reactanților și cu configurațiile lor ceea ce a permis a concretiza mersul procesului.

Această teorie pentru prima dată a dat o formulare corectă a dependenței vitezei de reacție de energia liberă și la fel pentru prima dată a permis o argumentare calitativă a dependenței anormale a constantei de viteză de temperatura pentru reacțiile trimoleculare.

Neajunsurile cele mai esențiale ale acestei teorii se reduc la



În cazul metodelor de calcul propuse sunt aproximative și pot fi aplicate, de obicei, la cele mai simple reacții.

## 11.18. Reacții în lanț și fotocumice

**Reacții în lanț.** Înlănțuite se numesc reacțiile în decursul cărora au naștere intermediari activi (atomi, radicali etc.) numiți centri activi, care se consumă și din nou se produc în etape elementare și la care astfel de etape se repetă de multe ori. Se deosebesc reacții în lanț liniar (când numărul centrilor activi consumați și produși într-o etapă este egal) și reacții în lanț ramificat (când numărul centrilor activi produși depășește numărul celor consumați în etapa respectivă).

**Reacții în lanț liniar.** Drept exemplu tipic de reacție în lanț liniar poate servi procesul de formare a acidului bromhidric din elemente ( $H_2$  și  $Br_2$ )

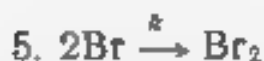
Inițierea:



Propagarea:



Terminarea:



Reacția 1, în care se formează centri activi ( $Br$ ) din moleculele stabile ( $Br_2$ ), se numește reacție de inițiere. Reacțiile 2—4, care decurg cu regenerarea centrilor activi, se numesc reacții de propagare a lanțului. Pentru reacțiile de propagare sunt caracteristice consumul substanțelor inițiale ( $Br_2$ ,  $H_2$ ) și formarea produșilor ( $HBr$ ). Reacția 5, în urma căreia centri activi dispar din sistem, se numește reacție de terminare sau rupere a lanțului. La astfel de reacții se poate aplica principiul staționarității

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 \text{ și } \frac{d[H]}{dt} = 0$$

sau

$$k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}] [\text{H}] - k_5 [\text{Br}]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 \quad (11.102)$$

și

$$k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}] [\text{H}] = \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 \quad (11.103)$$

Adunând (11.102) cu (11.103), se obține:

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}, \quad (11.104)$$

iar din (11.103)

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (11.105)$$

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}] [\text{H}] \quad (11.106)$$

Introducând (11.104) și (11.105) în (11.106), se obține ecuația

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (11.107)$$

care coincide deplin cu cea stabilită experimental

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'([\text{HBr}]/[\text{Br}_2])} \quad (11.108)$$

când

$$2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} = k \text{ și } \frac{k_4}{k_3} = k'$$

În așa caz se poate conchide că schema propusă oglindește procesul real, care decurge la formarea acidului bromhidric din elemente.

În caz general, pentru reacțiile în lanț linear, în condiții de staționaritate, numărul centrilor activi care se formează la inițiere este egal cu acela care dispare la ruperea lanțului. Deci

$$v_i = v_t \quad (11.109)$$

(sau  $v_i = \Sigma v_t$ )

unde  $v_i$  viteza de inițiere,  $v_t$  viteza de terminare. Raportul

$$v_p/v_t = \nu \quad (11.110)$$

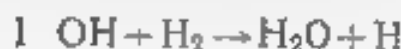
sau

$$v_{pr}/v_i = \nu \quad (II\ 111)$$

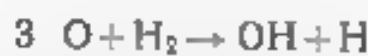
unde:  $v_{pr}$  — viteza reacției de propagare, care la reacții în lanț redă viteza generală  $v$ ,  $\nu$  — ungimea lanțului (reprezintă numărul verigilor care separă reacția de rupere a lanțului de reacția de inițiere sau numărul de verigi în care participă centrul activ de la inițiere până la ruperea lanțului)

**Reacții în lanț ramificat.** Ca exemplu de reacție în lanț ramificat poate servi reacția dintre  $H_2$  și  $O_2$ . Mecanismul de propagare și ramificare a lanțului include următoarele etape elementare

Propagarea



Ramificarea:



În fiecare din reacțiile 2 și 3, dintr-un centru activ iau naștere doi centri activi și deci, are loc ramificarea lanțului. Creșterea numărului de centri activi  $n$  la astfel de reacții este dată de expresia:

$$n = \frac{v_i}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) = \frac{v_i}{\varphi} e^{\varphi t} \quad (II\ 112)$$

unde  $\varphi$  este constanta care caracterizează acumularea centrilor activi și este egală cu diferența dintre probabilitățile de ramificare  $f$  și de întrerupere  $g$  a lanțului ( $\varphi = f - g > 0$ ). Deoarece cu fiecare interval de timp egal cu  $1/\varphi$ ,  $n$  crește de  $e$  ori (vezi relația (II 1.2)), astfel de reacții se transformă într-o explozie (în figura II 13 este reprezentată variația limitelor de explozie cu temperatura  $n$  astfel de reacții).

Pentru o probabilitate de ramificare mică  $\varphi = f - g < 0$ , iar

$$n = \frac{v_i}{|\varphi|} (1 - e^{\varphi t}) = \frac{v_i}{|\varphi|} \quad (II\ 113)$$

În așa caz viteza reacției va fi finită și va avea caracteristicile unei reacții cu lanț linear.

### Metode experimentale de studiere a reacțiilor în lanț

Pentru reacții în lanț linear din (II 111) rezultă

$$v = \nu v_i \quad (II.114)$$

Ecuția (II 114) reflectă particularitățile caracteristice ale reacțiilor în lanț, pe baza cărora s-au elaborat următoarele teste de

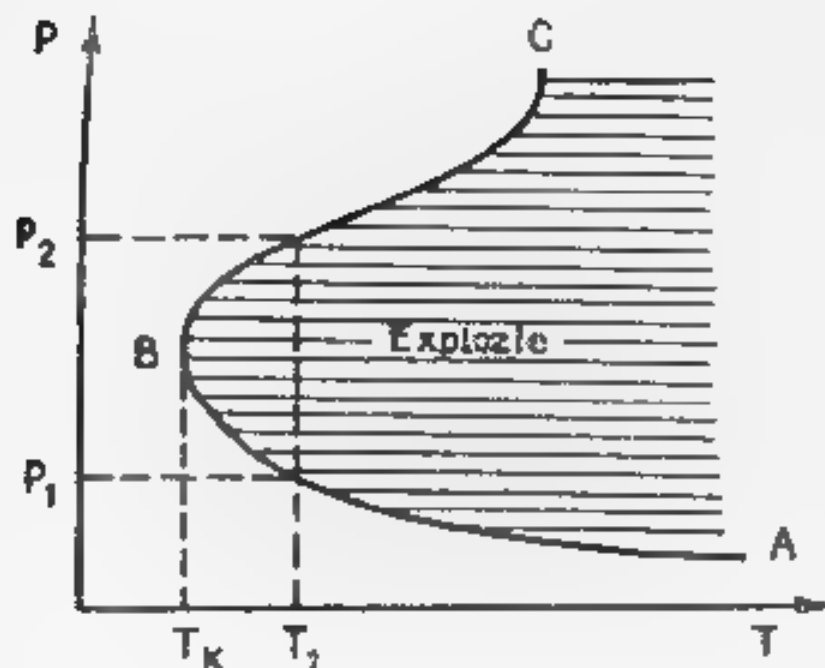
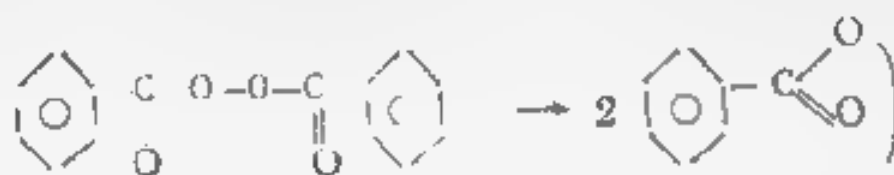


Fig. II 13. Variația limitelor de explozie cu temperatura

Demonstrare experimentală a desfășurării reacțiilor în lanț

1 În sistem se introduce substanțe (numite inițiatori), care furnizează cu ușurință radicali liberi prin descompunerea termică (de exemplu peroxidul de benzoil).



Aceasta cauzează majorarea vitezei de inițiere  $v_i$ , iar ca rezultat viteza de reacție crește (rezultă din (II.114))

2 Asupra sistemului se acționează cu diferiți factori exteriori, care cauzează formarea centrilor activi (de exemplu disproporționarea clorului sub acțiunea luminii).



În acest caz la fel crește  $v_i$  și  $v$

3. Reacția când reactanții sunt substanțe gazoase se efectuează la presiuni mici în vase de diferite dimensiuni. În acest caz, deoarece ruperea lanțului se realizează pe suprafața pereților vasului  $v$ , are valori numerice diferite, iar din (II.114) rezultă că viteza de reacție depinde de dimensiunea vasului

4 În sistem se introduc substanțe (numite inhibitori), capabile să capteze radicalii liberi, sustrăgându-i de la reacție. Aceasta conduce la micșorarea lungimii lanțului  $v$  și, ca rezultat, viteza reacției descrește, iar când inhibitorul captează toți radicalii (centrii activi) care se formează în sistem,  $v=0$  și  $v=0$ . După consu-

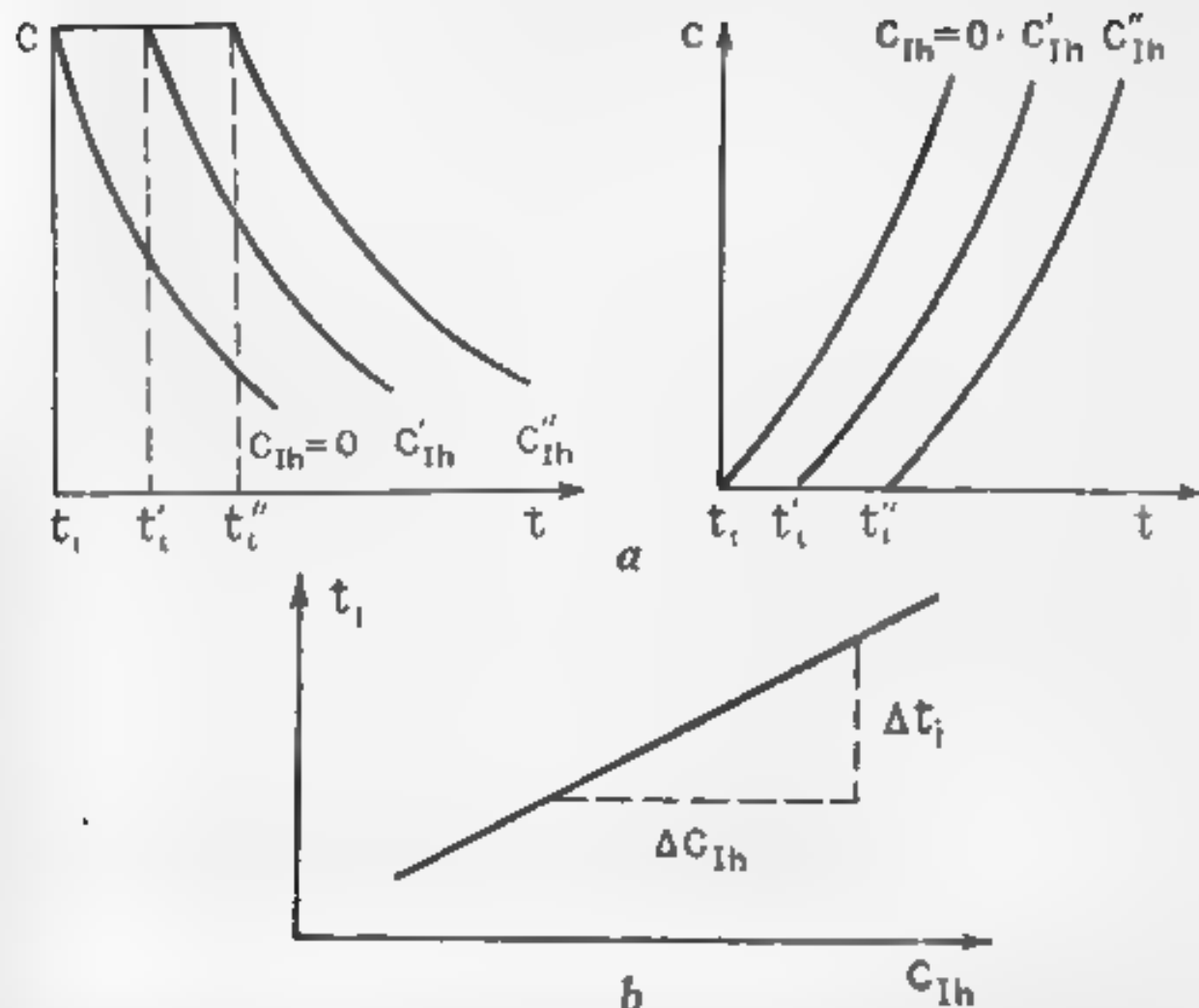


Fig. 11.14 Influența diferitelor concentrații de inhibitor asupra procesului de formare a unui produs (a); determinarea grafică a vitezei de inițiere (b)

mul deplin al inhibitorului are loc declanșarea reacției. Aceste procese grafic sunt reprezentate în figura 11.14, a. Timpul de înăinare al reacției  $t_i$  (când  $v=0$ ) se numește perioadă de inducție care crește proporțional cu mărimea concentrației inhibitorului (figura 11.14, a).

**Determinarea vitezei de inițiere** (se analizează numai unele din numeroasele metode posibile):

1. Prin folosirea metodei cu inhibitori:

$$a) v_i = f \frac{C_{Ih}}{t_i} \quad (11.115)$$

unde  $f$  — numărul de centri activi captați de o moleculă de inhibitor (de regulă  $f=1$  sau 2);  $C_{Ih}$  — concentrația inhibitorului, mol/l;  $t_i$  — perioada de inducție, s.

În acest caz  $v_i$  se determină, de regulă, prin metoda grafică (graficul se trasează în baza dependenței  $t_i / (C_{Ih})$ , vezi figur. 11.14, b);

$$b) v_i = \frac{\Delta C_{Ih}}{\Delta t_i} \quad (11.116)$$

La aceeași reacție valorile  $\tau$ , calculate prin utilizarea expresiilor (II.115) și (II.116) coincid.

2 Prin determinarea vitezei de descompunere a inițiatorului I (egală cu viteza de furnizare a radicalilor în sistem)

$$v_i = \frac{\Delta[I]}{\Delta t} \left( \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right) \quad (\text{II.1.7})$$

unde  $\Delta [I]$  este variația concentrației inițiatorului, mol/l, în intervalul de timp  $\Delta t$ , s

**Determinarea experimentală a vitezei de reacție.** La reacțiile în lanț liniar:

$$v = v_{pr} = \pm \frac{dC}{dt} \quad \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{II.1.8})$$

unde  $\Delta C$  reprezintă schimbul concentrației unui reactant sau a unui produs în intervalul de timp  $\Delta t$  după terminarea perioadei de inducție. În expresia (II.118) concentrația substanței poate fi înlocuită prin factorii proporționali ei (volum, presiune, densitate optică etc.). Dacă valoarea vitezei de reacție (după sfârșitul perioadei de inducție) rămâne neschimbată o perioadă îndelungată de timp, aceasta semnifică ca reacția decurge în regim staționar.

**Determinarea experimentală a lungimii lanțului la reacțiile în lanț liniar.** Din expresia (II.115) – (II.116), (II.117) se calculează valoarea  $v_i$ , iar din (II.118) se deduce  $v$ . Cățul acestor valori reprezintă lungimea lanțului.

$$v = \frac{v}{v_i} \quad (\text{II.1.9})$$

**Reacții fotochimice** Reacții care sunt provocate sau accelerate de acțiunea luminii se numesc reacții fotochimice. Reacțiile fotochimice pot fi exemplificate prin:

1. Sinteza acidului clorhidric.

**Inițierea:**



**Propagarea:**



**Terminarea**



Fotonul reacționează direct în procesul primar. Ca rezultat se formează centri activi. Procesele de propagare sunt continuate de centri activi fără participarea luminii.

2. Descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen

Inițierea:



Propagarea:



Ramificarea.



Terminarea:



În acest proces are loc ramificarea degenerată (întârziată)

**Legea echivalentului fotochimic.** Reacțiile fotochimice au loc între fotoni și molecule. Legea echivalentului fotochimic (Stark-Einstein) afirmă că fiecare foton absorbit cauzează transformarea unei molecule. Deci, când se absorb

$$n_a = \frac{Q}{h\nu} \text{ fotoni} \quad (\text{II.120})$$

se vor transforma

$$n_r = \frac{Q}{h} \text{ molecule} \quad (\text{II.121})$$

( $Q$  este intensitatea energiei absorbite). Afară de procesul (fotochimic) primar în orice sistem pot avea loc reacții secundare (fără absorbție de fotoni). Din această cauză s-a introdus noțiunea de randament cuantic.

**Randamentul cuantic.** Randamentul cuantic  $j$  indică numărul de molecule transformate la absorbția unui foton:

$$j = \frac{\text{numărul de molecule transformate}}{\text{numărul de fotoni absorbiți}} \quad (\text{II.122})$$

De exemplu, la sinteza acidului clorhidric  $j=10^6$ , a acidului bromhidric  $j=2$ . La descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen  $j=500$ , iar a acidului acetic  $j=0,5$ .

Raportul (II.122) poate fi reprezentat sub forma:

$$j = \frac{n_r}{n_a} \text{ sau } j = \frac{n_r}{Q/h\nu} \quad (\text{II.123})$$

**Viteza reacțiilor fotochimice.** Viteza de reacție fotochimică este redată de numărul de molecule transformate în unitatea de timp:

$$v = \frac{dn_r}{dt} = j \frac{dn_a}{dt} = \frac{j}{dt} \frac{Qdt}{h\nu} = \frac{j}{h\nu} Q \quad (\text{II.124})$$

$$Q = I_0 - I \quad (\text{II.125})$$

unde  $I_0$  — valoarea inițială a intensității de lumină,  $I$  — intensita-

tea luminii după trecerea prin stratul de substanță  $I$  poate fi calculat, folosind legea lui Bouguer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha n l} \quad (\text{II.126})$$

unde:  $n$  — numărul de molecule într-o unitate de volum care absorb lumina;  $l$  — grosimea stratului,  $\alpha$  — coeficientul de absorbție al substanței.

Introducând (II.126) și (II.125) în (II.124), se obține

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{h\nu} I_0 (1 - e^{-\alpha n l}) \quad (\text{II.127})$$

care este ecuația de bază pentru determinarea vitezei de reacție fotochimică

Când procesele fotochimice conțin și etape de ramificare, viteza de reacție se redă prin ecuația

$$v = A e^{\varphi I} \quad (\text{II.128})$$

unde  $A$  și  $\varphi$  — valori constante (vezi (II.112)) pentru reacția dată (această expresie, în particular, este folosită la determinarea vitezei reacției de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen, vezi pag. 318).

## II 1.9. Cataliza omogenă

**Noțiuni generale de cataliză.** Cataliză se numește fenomenul de modificare a vitezei de reacție sub acțiunea unor adăosuri de substanță, care participă în mod ciclic la interacțiunile intermediare cu reactanții, dar care se regenerează din punct de vedere chimic la sfârșitul fiecărui ciclu și deci se găsește nemodificată la sfârșitul reacției.

**Catalizatori** sunt substanțe care, introduse în sistemul care reacționează, de obicei, măresc viteza de reacție, dar se regăsesc ne-transformate la sfârșitul procesului.

Se disting catalize **omogenă** (când catalizatorul, reactanții și produșii se află în aceeași fază), **eterogenă** (când catalizatorul, reactanții și produșii se află în diferite faze) și **enzimatică** (când în calitate de catalizator se utilizează enzime).

Cataliza se numește **pozitivă**, când catalizatorul mărește viteza de reacție a sistemului care reacționează și **negativă**, când catalizatorul frânează reacția chimică.

Când reacțiile omogene, care decurg în soluții apoase, sunt catalizate de acizi și baze, acest tip de cataliza se numește **acido-bazică**.

Reacțiile în care catalizatorul este furnizat de însuși sistemul reactant se numesc de **autocataliză**.



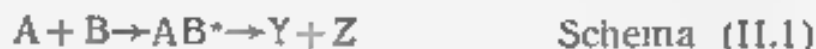
Promotori se numesc substanțele prezența cărora în mici cantități în masa catalizatorului pot mări activitatea acestuia. **Anticatalizatori (otrăvuri)** se numesc substanțele care reduc sau anihilează complet activitatea catalizatorului. Activitatea catalitică a catalizatorului reprezintă capacitatea lui de a modifica viteza de reacție. Activitatea catalizatorului se măsoară în cataliza omogenă prin raportul dintre constanta de viteză a reacției și concentrația catalizatorului; în cataliza eterogenă ce se poate exprima prin constanta vitezei în reacție pe unitatea de suprafață. Activitatea catalitică a catalizatorului poate fi exprimată la fel prin numărul de molecule ce reacționează în unitatea de timp (pe unitate de suprafață, de volum sau de masă ale catalizatorului).

Particularitățile catalizatorului:

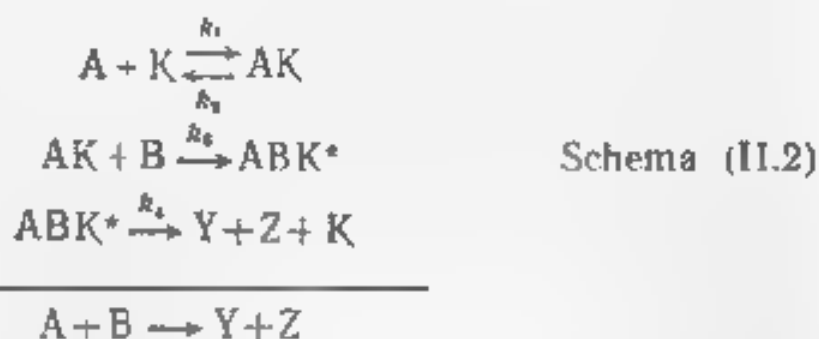
- a) modifică viteza de reacție;
- b) nu participă stoechiometric la reacție;
- c) formează compuși activi intermediari și influențează mecanismul de reacție;
- d) reduce energia de activare a reacției;
- e) nu poate deplasa echilibrul chimic;
- f) realizează cu precădere una din multe transformări posibile termodinamic ale sistemului de reactanți (această trăsătură a catalizatorului se numește «selectivitate»);
- g) determină apariția sau accelerează numai reacțiile posibile din punct de vedere termodinamic.

**Mecanismul și cinetica.** Cataliza omogenă are loc în faza gazoasă sau lichidă. Să examinăm o reacție când mecanismul poate fi redat prin următoarele scheme:

- a) pentru reacția necatalizată



- b) pentru reacția catalizată



Schema (II.2) ogindește funcțiile catalizatorului în reacția catalizată formulate la punctele b) și c) (pag. 259). Reducerea energiei de activare a reacției cercetate este prezentată în figura II.15. Din figura II.15 rezultă că raportul

$$k_{cat}/k_{necat} = e^{AE/RT} \quad (II.129)$$

când coeficienții preexponențiali pentru reacțiile necatalizată (necat) și catalizată (cat) nu diferă esențial (se presupun egali).

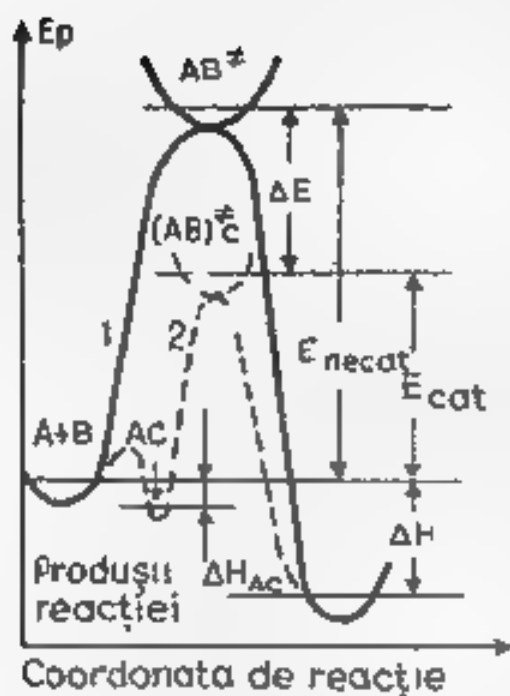


Fig. II.15. Profil energetic a reacției  $A+B \rightarrow$  Produs necatalizată (1) și catalizată (2) prin catalizatorul  $C(K)$

În expresia (II.139)  $k_{cat}$  și  $k_{necat}$  reprezintă constanta de viteză a reacțiilor catalizate și, respectiv, necatalizate, iar

$$\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$$

Pentru mecanismul prezentat mai sus prin schema (II.2), viteza globală a reacției catalizate va fi,

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3 [B]} [K] \quad (II.130)$$

unde,

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_4 [ABK^*] \quad (II.131)$$

iar folosind metoda de stăruire lentă, se obține

$$[ABK] = k_3/k_4 [AK] [B] \quad (II.132)$$

și

$$[AK] = \frac{k_1 [A][K]}{k_2 + k_3 [B]} \quad (II.133)$$

Introducând (II.133) în (II.132), iar expresia obținută în (II.131), rezulta ecuația (II.130). Din (II.130), când  $k_3 \gg k_2$ , se obține

$$\frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] [B] [K] \quad (II.134)$$

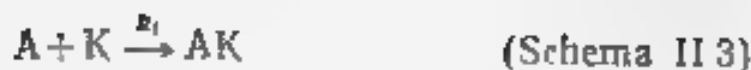
În acest caz intermediarul  $AK$  mai repede se descompune decât reacționează cu substanța  $B$ .  $AK$  se găsește în echilibru cu substanța inițială, iar astfel de intermediari se numesc de tip Arrhenius. Când  $k_3 \gg k_2$ :

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1 [A] [K] \quad (II.135)$$

În acest caz intermediarul se transforma mai repede decât se formează. Intermediarul nu se găsește în echilibru cu substanțele inițiale. Intermediarii de acest tip se numesc intermediari de tip van't Hoff

Din (II.134), (II.135) rezultă că viteza de reacție crește direct proporțional cu concentrația catalizatorului, iar ordinul de reacție în raport cu  $[B]$  se reduce de la 1 la 0 (în raport cu  $[A]$  reacția este de ordinul unu)

Să analizăm schema generală a reacției, în care lipsesc stadiile de echilibru:



În condiții de staționaritate  $v_1 = v_2$ , deci

$$k_1 [A] [K] = k_2 [AK] [B] \quad (\text{II 136})$$

sau,

$$[AK] = \frac{k_1 [A] [K]}{k_1 [A] + k_2 [B]} \quad (\text{II.137})$$

Viteza globală de reacție (de obținere a produsului P) va fi:

$$v_2 = k_2 [AK] [B] = \frac{k_1 k_2 [A] [B] [K]}{k_1 [A] + k_2 [B]} \quad (\text{II 138})$$

Se disting două cazuri limită:

când  $k_1 [A] > k_2 [B]$ , se obține:

$$v_2 = k_2 [B] [K] \quad (\text{II.139})$$

iar când  $k_2 [B] > k_1 [A]$ :

$$v_2 = k_1 [A] [K] \quad (\text{II.140})$$

Deci, viteza de reacție crește direct proporțional cu concentrația catalizatorului, iar ordinul de reacție în raport cu [A] sau [B] se reduce de la 1 la 0.

De menționat că schemele (II 2) și (II 3) ne oglindesc toate cazurile posibile, care au loc la cataliza omogenă iar ecuațiile (II 130), (II.138) sunt variabile și depind atât de schema reală a reacției omogene, cât și de concentrațiile reactanților.

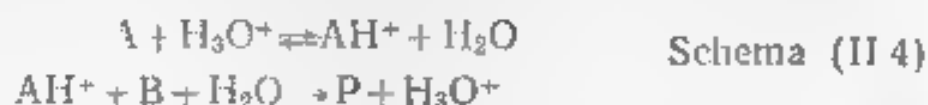
**Cataliza acido-bazică** Multe reacții în soluție sunt catalizate de acizi sau de baze (desigur de acizi și baze). Astfel ce cataliză se numește acido-bazică. Se deosebesc cataliza acido-bazică:

- specifică acidă (catalizatori —  $H_3O^+$ ,  $H^+$ )
- specifică bazică (catalizator —  $OH^-$ )
- specifică acido-bazică (catalizatori  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ )
- generală acidă (catalizatori  $H_3O^+$ ,  $AH$ )
- generală bazică (catalizatori  $OH^-$ , B)
- generală prin acizi și baze (catalizator  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $AH$ , B etc.).

**Cataliza specifică acidă** are loc când reacțiile sunt catalizate prin ioni de hidrogen (în apă prin ioni de hidroniu). Un exemplu caracteristic pentru acest tip de cataliză este reacția de inversiune a zahărului:



În forma generală cataliza specifică acidă este redată prin schema



Esența catalizei specifice acide constă în protonarea substratului. Ca rezultat se obține un compus intermediar activ, la descompunerea căruia se formează produsul de reacție și se regenerează catalizatorul ( $H_3O^+$ ).

Deci, viteza globală de reacție va fi:

$$v = k_0 [S] + k_{H_3O^+} [S] [H_3O^+] \quad (II 141)$$

sau

$$v = k_0 [A] [B] + k_{H_3O^+} [A] [B] [H_3O^+] \quad (II.142)$$

unde  $[S]$ ,  $[A]$  și  $[B]$  — concentrațiile substanțelor,  $k_0$  — constanta reacției necatalizate, ce include în ea și concentrația solventului

$$k_0 = K_{H_2O} [H_2O] \quad (II 143)$$

Din (II 141) se obține constanta de viteză globală  $k_s$  pentru o reacție specifică acidă:

a) în soluție apoasă

$$k_s = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] \quad (II 144)$$

b) în soluții de solvenți organici

$$k_s = k_0 + k_{H^+} [H^+] \quad (II.145)$$

Din (II 145) prin logaritmare, neglijând termenul  $\lg k_0$ , se obține

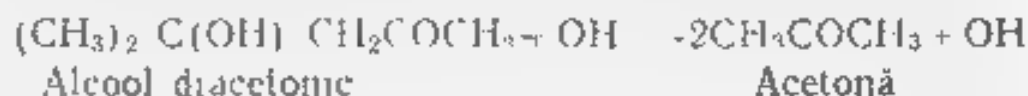
$$\lg k_s = \lg k_{H^+} - pH \quad (II.146)$$

sau

$$\lg k_s = \text{const} - pH \quad (II.147)$$

Dacă se reprezintă grafic variația constantei  $k_s$  cu pH-ul soluției (figura II 16), poate fi obținută valoarea  $\lg k_{H^+}$  (la intersecția dreptei obținute cu axa ordonatelor când  $pH = 0$ ,  $\lg k_{H^+} = \lg k_s$ ).

**Cataliza specifică bazică** are loc când reacțiile sunt catalizate prin ioni de hidroxil. De exemplu



Schema (II 5)

În forma generală cataliza specifică bazică este redată prin schema



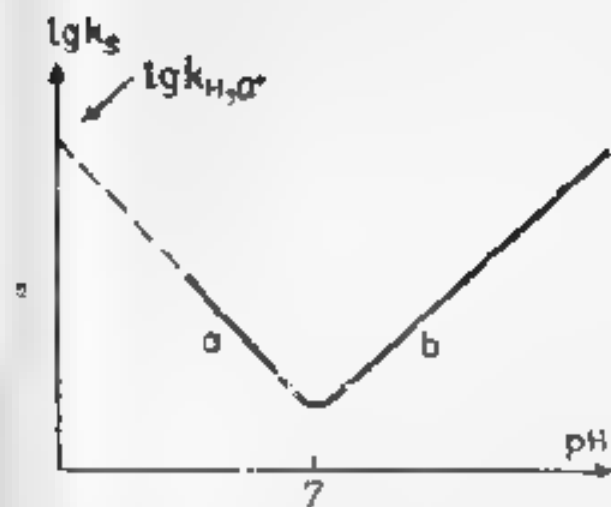


Fig. 11.16 Variația constantei de viteză cu pH-ul la cataliza specifică acidă (a) și specifică bazică (b)

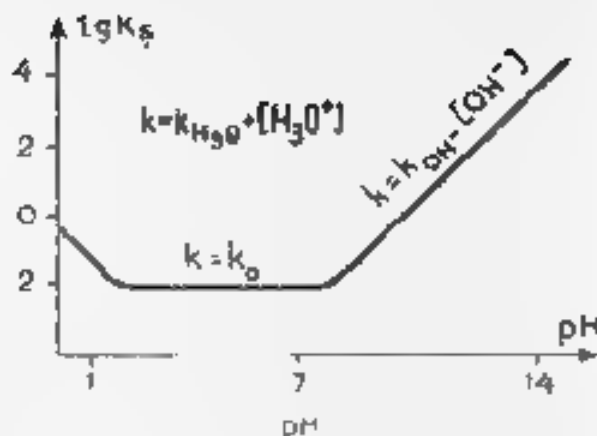


Fig. 11.17 Variația constantei de mulțarolat a glucozei cu pH-ul

Deci esența catalizei specifice bazei constă în extracția protonului de la substratul protonat  $AH$ . Ca rezultat se obține un compus intermediar activat, care se descompune (schema (II.5)) sau interconvertează cu alt substrat (schema (II.6)) formând produsul de reacție și regenerând grupa hidroxilă (catalizatorul).

Ca și în cazul analizat mai sus (pentru cataliza specifică acidă), viteza de reacție globală va fi:

$$v = k_0[S] + k_{OH^-}[S][OH^-] \quad (II.148)$$

sau

$$v = k_0[A][B] + k_{OH^-}[A][B][OH^-] \quad (II.149)$$

Din (II.148), (II.149) se obține constanta de viteză globală pentru o reacție specifică bazică:

$$k_s = k_0 + k_{OH^-}[OH^-] \quad (II.150)$$

sau

$$\lg k_s = K + pH \quad (II.151)$$

unde

$$K = \lg(k_0 / K_{H_2O}).$$

iar

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Din (II.151) prin metoda grafică (figura 11.16) se determină valoarea  $k_{OH^-}$  (ca și în cazul examinat mai sus pentru cataliza specifică acidă). Trasând graficul  $k_s = f([OH^-])$  (vezi ecuația (II.150)), la fel poate fi determinată constanta  $k_0$ . În acest caz  $k_0 = \lg \alpha$ .

Cataliza specifică acidă și bazică are loc când reacțiile sunt

catalizate atât de  $H^+$  ( $H_3O^+$ ), cât și de  $OH^-$  (mutarotația glucozei, hidroliza esterilor, hidroliza aminelor, enolizarea acetonei ș. a.) De exemplu, schema reacției de hidroliză a esterului acetoetilic poate fi reprezentată:

la cataliza acidă

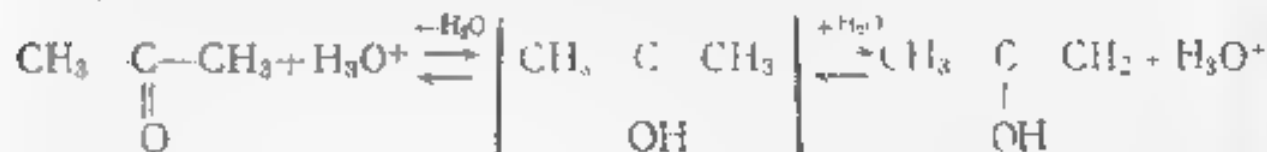


la cataliza bazică



Enolizarea acetonei este redată de schema

a) la cataliza acidă:



b) la cataliza bazică



În cazul examinat viteza în forma generală va fi redată de trei termeni:

$$v = k_1 [A] - k_{H_3O^+} [V] [H_3O^+] - k_{OH^-} [A] [OH^-] \quad (II.152)$$

sau

$$v = k_0 [V] [B] + k_{H_3O^+} [A] [B] [H_3O^+] - k_{OH^-} [A] [B] [OH^-] \quad (II.153)$$

iar constanta de viteză globală va fi:

$$k_s = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (II.154)$$

Această constantă poate fi găsită experimental (la un pH dat) De exemplu, la mutarotația glucozei

$$k_s = 0,0096 + 0,258 [H_3O^+] + 3750 [OH^-]$$

Când reacțiile compensatoare se desfășoară în prezența numai a unui catalizator ( $H_3O^+$  sau  $OH^-$ ), expresia (II.154) se reduce corespunzător la (II.44) sau (II.150). Variația constantei de viteză a reacției de mutarotație a glucozei cu pH-ul este reprezentată în figura II.17.

**Cataliza generală prin acizi și baze** are loc, când reacțiile sunt catalizate de orice donori de protoni sau de acceptori de protoni (în afară de ioni  $H_3O^+$  și  $OH^-$ ). Constanta de viteză în acest caz este redată de expresia generală

$$k_s = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_B [B] + k_A [A] \quad (II.155)$$

unde HA și B reprezintă acidul și baza (nedisociați), care catalizează procesul corespunzător.

Arrhenius a stabilit că viteza unor reacții catalizate prin acizi slabi rămâne neschimbată, iar în unele cazuri chiar crește la introducerea în soluție a unor săruri, care conțin anioni comuni cu acidul (se putea de așteptat ca în așa caz viteza va scădea, deoarece concentrația ionilor de  $H_3O^+$  va trebui să se micșoreze). Acest fenomen se numește efectul salin secundar, iar în una din explicațiile formale de apariție a acestuia se afirmă că reacția este catalizată și prin formele nedisociate și asociate ale acidului (astfel de termeni figurează în ecuația (II.155)). La fel Arrhenius a stabilit că viteza unor reacții acido-bazice crește, când în soluția reactanților se introduc săruri care nu conțin anioni comuni cu acidul. Acest fenomen se numește efect salin primar și se explică prin faptul că constanta de viteză a reacțiilor, care se desfășoară în soluție, este influențată de forța ionică.

Să examinăm acest proces mai detaliat. Constanta de ionizare a acidului în soluție apoasă



exprimată prin coeficienții de activitate va fi

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = K_c \frac{f_{AH}}{f_{H_3O^+} f_{A^-}} \quad (II.156)$$

Introducând în (II.156) valorile coeficienților de activitate corespunzătoare soluțiilor foarte diluate

$$(f = e^{-AZ^2 \sqrt{I}} e^{\beta f})$$

și neglijând termenul

$$(\beta_{AH} - \beta_{H_3O^+} - \beta_{A^-}) I$$

se obține

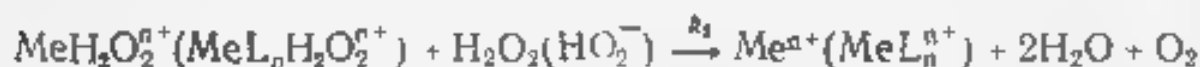
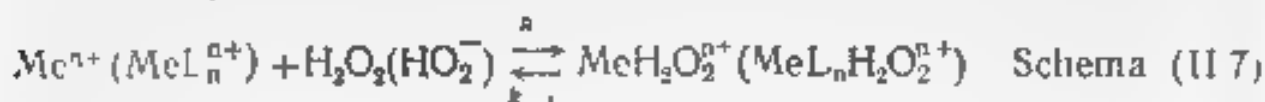
$$\ln K_c = \ln K_a - 1,08 Z_A + \gamma \bar{I} \quad (II.157)$$

Deci o dată cu mărirea forței ionice (fapt ce are loc la introducerea în sistemul reactanților a sărurilor) crește valoarea constantei  $K_c$ , iar conform ecuației (II.156), și a concentrației catalizatorului,  $H_3O^+$ . Deoarece ultima este parte componentă în expresia constantei de viteză a reacțiilor acide (II.144) sau acido-bazice (II.154), mărirea forței ionice conduce la creșterea vitezei de reacție. Deci efectele salin primar și secundar la cataliza acidă sau acido-bazică sunt cauzate de schimbul forței ionice a soluției, ceea ce provoacă schimbul concentrației catalizatorului  $H_3O^+$ .

Cataliza prin ioni metalici simpli și complecși. Vom examina ca

exemplu reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen, catalizată de sărurile unor metale tranziționale sau de combinațiile lor complexe. Astfel de reacții sunt bine descrise și, în dependența de catalizatorul folosit, se realizează mecanismul ion-molecular sau ion-radical.

Mecanismul ion-molecular (la reacție participă numai ioni și molecule) poate fi redat prin schema generală



Din schema (II.7) se obține (pentru cataliza cu ioni metalici)

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{Me}^{n+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{k_{-1} + k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{II.158})$$

deci, viteza de reacție este proporțională cu  $[\text{Me}^{n+}]$ , iar ordinul de reacție în raport cu  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  scadește de la 2 la 1. Un astfel de mecanism are loc la cataliza cu complexul de Ni(II) cu monocloroamină (MEA):



Mecanismul ion-radical (la reacție participă ioni, molecule și radicali) poate fi redat de schema care oglindește procesul de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen cu ioni de fier (II)



În urma examinării acestei scheme, se poate conchide

a) Când  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 2$ , în sistem au loc numai etapele 1 și 2 (procesul nu este de cataliză, are loc oxidarea ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  în  $\text{Fe}^{3+}$ ).

b) Când  $1 \cdot 10^4 > [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] > 200$ , în sistem au loc etapele elementare 1, 3, 4, 5. În acest caz are loc descompunerea catalizată a  $\text{H}_2\text{O}_2$  prin un mecanism ion-radical ciclic. Pentru condițiile de staționaritate (folosind metoda concentrațiilor staționare) se obține

$$v = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{II.159})$$

care corespunde într-un tot al expresiei determinate experimental.



e) Când  $200 > [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] > 0,5$ , în sistem au loc toate cele cinci etape elementare indicate în schema (II.9). Deseori procesul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen se desfășoară ca o reacție în lanț linear. De exemplu, când reacția este catalizată de ioni complecși  $\text{MnL}_2^{3+}$  ( $\text{L}$  = pirantrolina sau 2,2-dipiridil), procesul decurge printr-o cinetică concordantă cu următorul mecanism de reacție:

Inițierea



Propagarea.



Schema (II.10)



Terminarea



Asemenea mecanism (ion-radical) se realizează la descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen prin hecarbonatul de mangan (vezi pag. 360).

## II.10. Cataliza eterogenă

Cataliza eterogenă se referă la transformările chimice la interfețe, de regulă, pe catalizatori solizi (reactanții și catalizatorul se găsesc în diferite faze). Deci reacția se desfășoară pe suprafața catalizatorului prin contactul catalizatorului solid cu reactanții (gazoși sau lichizi), din care cauză aceste procese se mai numesc și reacții catalitice de contact.

**Etapile catalizei eterogene.** Etapele catalizei eterogene sau succesiunea proceselor care se produc în cursul reacțiilor catalitice eterogene pot fi schematizate astfel:

- a) difuziunea reactanților la suprafața catalizatorului;
- b) adsorbția moleculelor de reactant pe centrele active ale catalizatorului;
- c) reacția chimică propriu zisă în stratul adsorbit pe suprafața catalizatorului;
- d) desorbția produsilor de reacție;
- e) difuziunea produsilor de reacție de la suprafața catalizatorului spre interiorul fazei gazoase sau lichide.

**Domeniile de difuzie și cinetic.** Când viteza de reacție este limitată de difuziunea reactanților spre suprafața catalizatorului, se consideră că reacția se desfășoară în domeniul de difuzie. Când



unde  $k$  și  $k^*$  (deoarece la o reacție concretă suprafața catalizatorului este constantă)

Pentru o reacție, în care reactanții sunt substanțe gazoase, iar catalizatorul este solid (când viteza este limitată de reacția chimică propriu-zisă, iar procesul de reacție nu complică procesul), înlocuind în (II.162) 0 din ecuația izotermei lui Langmuir

$$\left(1 + \frac{kP}{1 + KP}\right)$$

viteza de reacție se poate scrie:

a) Când reacționează o substanță:

$$\frac{dP_A}{dt} = k \frac{KP_A}{1 + KP_A} - \frac{k^*P_A}{1 + KP_A} \quad (\text{II.163})$$

unde  $k^*$  — constanta de viteză aparentă;  $K$  — coeficientul de adsorbție

b) Când reacționează două substanțe:

$$v = \frac{dP_A}{dt} = -\frac{dP_B}{dt} = k \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (\text{II.164})$$

Din (II.163) rezulta că la presiuni comparativ mari  $KP_A \gg 1$ , iar

$$-\frac{dP_A}{dt} = k \quad (\text{II.165})$$

Valoarea vitezei devine maximă, nu depinde de presiune (ordinul de reacție este zero) și este egală numeric cu constanta de viteză reală

Când  $KP_A \ll 1$  (la presiuni mici), din (II.163) se obține.

$$-\frac{dP_A}{dt} = k^* P_A \quad (\text{II.166})$$

În acest caz ordinul de reacție este egal cu unitatea. Valorile  $k$ ,  $k^*$  și  $K$  pot fi determinate prin metoda grafică, prezentând mai întâi (II.163) sub forma linearizată:

$$1/v = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKP} \quad (\text{II.167})$$

din dependența  $1/v = f(1/P)$  — figura II.18, a sau  $v = f(P)$  — figura II.18, b.

**Cinetica reacțiilor eterogene în sisteme deschise.** În sistemele deschise (reacții în toront) cinetica reacțiilor catalitice eterogene monomoleculare, când reactantul se găsește în stare gazoasă (la presiune constantă), este descrisă de ecuația obținută de Frost și Balandin:

$$\bar{V} \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta Vy \quad (\text{II.168})$$

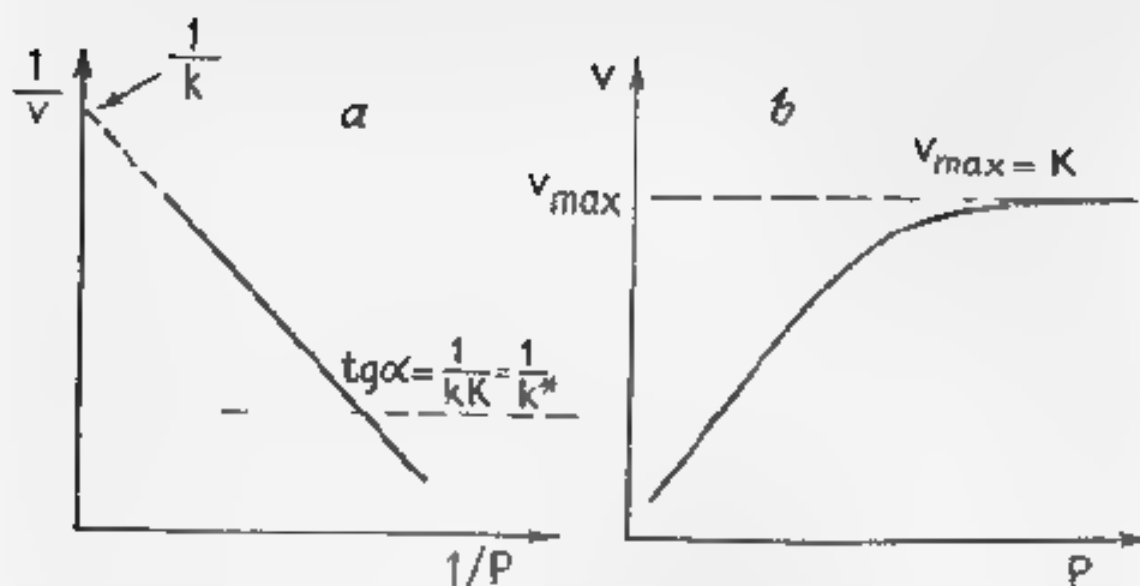


Fig. 11.8 Determinarea grafică a valorilor  $k$  și  $k^*$  (a) și  $K$  (b)

unde:  $\bar{V}$  — viteza de introducere a reactanțului în reactor în unitatea de timp în raport cu unitatea de volum a catalizatorului,  $y$  — gradul de conversie,  $\alpha$  și  $\beta$  — constante caracteristice cinetice pentru procesul care se examinează (constanta  $\alpha$  este direct proporțională cu suprafața generală superficială a catalizatorului, și constanta de viteză a reacției superficiale, constanta  $\beta$  caracterizează coeficienții de adsorbție ai substanțelor).

Valorile  $\alpha$  și  $\beta$  pot fi determinate prin metoda grafică, deoarece ecuația (II.168) reprezintă o dreaptă (figura II.19). Panta dreptei este egală cu  $\beta$ , iar  $\alpha = \bar{V} \ln \frac{1}{1-y}$ , când  $y=0$ .

Pentru o reacție de ordinul unu  $A \rightarrow B$  (de exemplu  $\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5) \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$ ).

în condiții statice

$$k^* = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y} \quad (\text{II.169})$$

iar într-un sistem deschis

$$k^* = \frac{V}{a} \ln \frac{1}{1-y} \quad (\text{II.170})$$

unde:  $V$  — volumul gazului care trece prin reactor în unitatea de timp,  $a$  — volumul reactorului (este o constantă pentru reactorul dat).

Dependența constantei de viteză de temperatură este exprimată de ecuația lui Arrhenius (II.179). Deci, determinând valorile  $k^*$  (II.170) la diferite temperaturi, prin metoda grafică (figura II.11) se obține valoarea energiei de activare aparentă a reacției  $E^*$ .

Energia de activare aparentă și reală. Experimental, la studie-

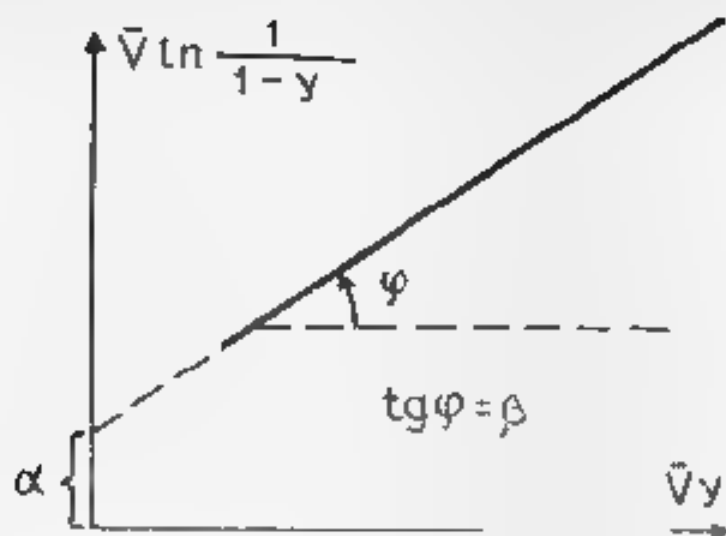


Fig. 11.19 Determinarea grafică a valorilor  $\alpha$  și  $\beta$

rea procesului de cataliză eterogenă se determină constanta de viteza aparentă  $k^*$ . Din ecuația lui Arrhenius va fi:

$$\frac{d \ln k^*}{dt} = -\frac{E^*}{RT^2} \quad (11.171)$$

unde  $E^*$  reprezintă energia de activare aparentă. Din (11.163) rezultă:

$$k^* = k K \quad (11.172)$$

sau

$$k^* = k k_1/k_2 \quad (11.173)$$

unde  $k$  — constanta de adsorbție;  $k_2$  — constanta de desorbție

Dependența constantelor  $k$ ,  $k_1$  și  $k_2$  de temperatură poate fi reprezentată prin următoarele expresii:

$$k = C e^{-E_0/RT} \quad (11.174)$$

$$k_1 = C_1/\sqrt{T} \quad (11.175)$$

$$k_2 = C_2 e^{-\lambda/RT} \quad (11.176)$$

unde  $C$ ,  $C_1$  și  $C_2$  — factorii preexponențiali,  $\lambda$  — căldura de adsorbție a complexului activat.

Considerând că  $k_1$ , practic, nu depinde de temperatură, și introducând (11.174), (11.175), (11.176) în (11.173), la logaritmare și diferențiere după temperatură se obține.

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{E_0 - \lambda}{RT^2} \quad (11.177)$$

Din (11.177) și (11.171) rezultă:

$$E^* = E_0 - \lambda \quad (11.178)$$

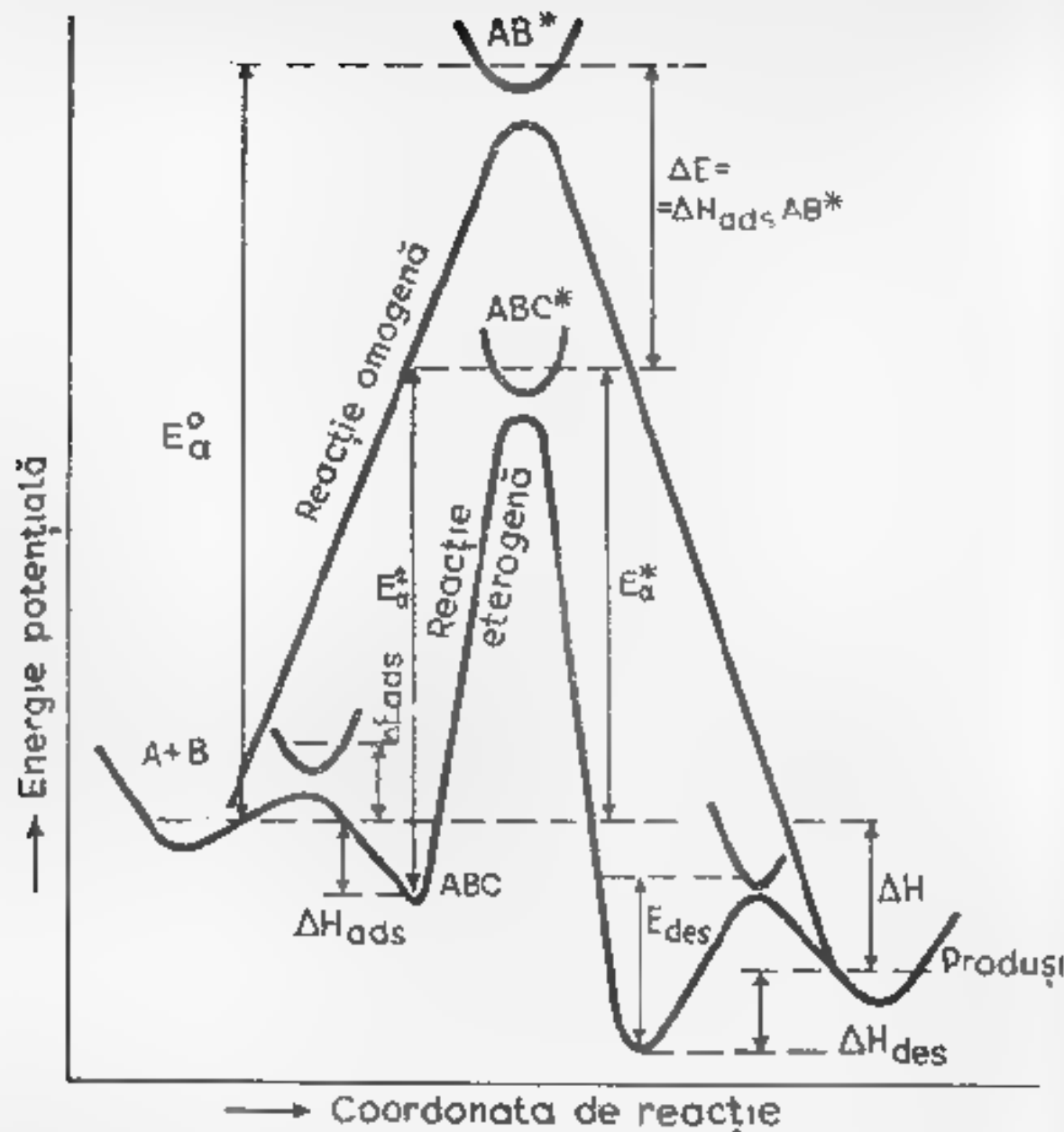
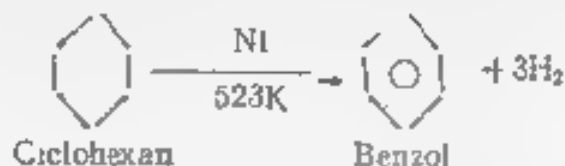


Fig. 11.20 Profilul energetic al reacției  $A+B \rightarrow \text{Produs}$  necatalizate și catalizate prin catalizatorul  $C$ .  $E_a^0$  — energia de activare a reacției omogene;  $E_a^*$  — energia de activare reală a reacției catalizate;  $E_a^*$  — energia de activare aparentă

Deci, energia de activare aparentă se deosebește de cea reală prin căldura de adsorbție a complexului activat la soluția sistemului de la starea inițială (reactanți) la starea finală (produs de reacție) poate fi redată cu ajutorul diagramei energiei potențiale—coordonată de reacție (figura 11.20)

Noțiuni de teorii ale centrilor activi în cataliza eterogenă Teoria multipletelor elaborată de A. A. Balandin (1929) este bazată pe două principii: principiul corespondenței geometrice sau de structură și principiul corespondenței energetice. Esența principiului corespondenței geometrice rezultă din următoarea premisă a multi-

pletelor: centrul activ catalitic constă dintr-un număr determinat de centri de adsorbție (multiplet) dispuși în corespondență geometrică cu atomii din molecula ce suferă transformarea catalitică. Baza experimentală a acestui principiu a alcătuit-o rezultatele studierii reacțiilor de dehidrogenare catalitică a hidrocarburilor naftenice pe catalizatori de nichel, platină și paladiu suportați. S-a stabilit că astfel de reacții de dehidrogenare au loc numai pe catalizatorii la care distanțele dintre atomi în rețeaua cristalină au valori în intervalul 2,77 Å (Pt) — 2,49 Å (Ni). De rând cu aceasta s-a stabilit că reacțiile au loc numai pentru ciclurile naftenice formate din șase atomi, care în urma procesului pot să se transforme în cicluri aromatice. De exemplu:



Deci centrul activ din atomi sau ioni formează, conform presupunerilor lui Balandin, pe suprafața catalizatorului anumite aranjamente geometrice bine definite, pe care sunt adsorbite moleculele reactanților cu structură corespunzătoare. Numai în așa caz va avea loc reacția catalitică. Grupele de atomi superficiali activi se numesc multiple (când grupul conține doi atomi activi se numește dublet, trei — triplet, șase — sextet și în general multiplet).

De exemplu, dehidrogenarea ciclohexanului pe un centru sextet schematic se poate reda astfel (vezi figura 11.21):

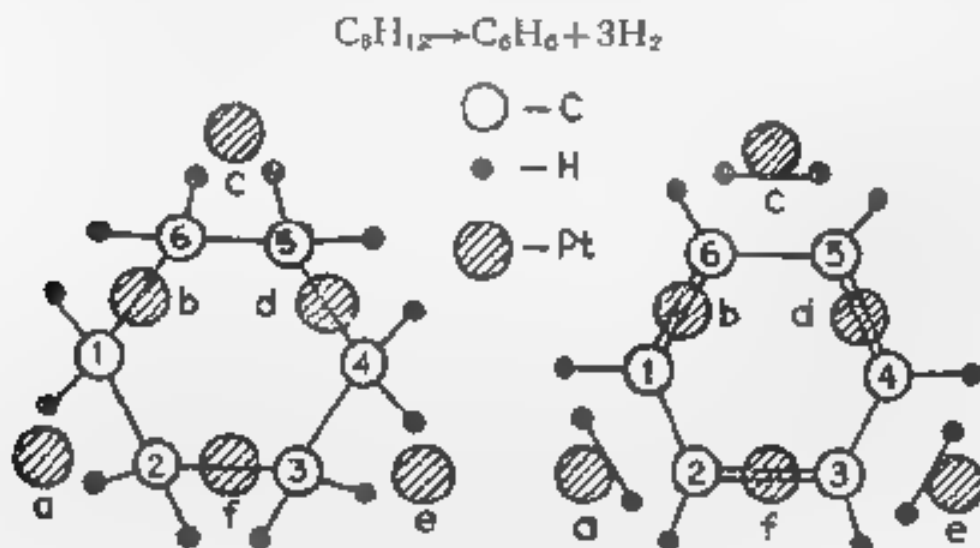


Fig. 11.21. Schema dehidrogenării ciclohexanului pe un centru sextet.

Esența principiului corespondenței energetice constă în corespondența energiei de legătură a atomilor în moleculele reactanților, produșilor și în complexul multiplet. De exemplu, în reacția:



care se desfășoară după schema



unul, energilor de legătură a legăturilor, care se rup sau se formează în substanțele inițiale, poate fi scrisă sub forma:

$$S = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BD} \quad (\text{II } 179)$$

iar suma energilor de legătură a atomilor cu catalizatorul va fi

$$q = \Delta H_{AK} + \Delta H_{BK} + \Delta H_{CK} + \Delta H_{DK} \quad (\text{II } 180)$$

În primul termen al etapei de formare a complexului multiplet  $\Delta H_1$  și de descompunere a lui  $\Delta H_2$  poate fi redat prin expresiile

$$\Delta H_1 = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} - q \quad (\text{II } 181)$$

$$\Delta H_2 = q - \Delta H_{AC} - \Delta H_{BD} \quad (\text{II } 182)$$

În primul termen, maxim va fi când  $\Delta H_1 = \Delta H_2$  sau când  $q = 1/2 S$  (suma energilor de legătură a atomilor cu catalizatorul trebuie să fie egală cu jumătatea sumei energilor de legătură a atomilor în moleculele reactanților). Când valoarea  $q$  este mai mare sau mai mică decât  $1/2 S$ , crește energia de activare (aceluși termen) și energia în stadiul procesului de cataliză (etapa de formare sau de descompunere a complexului multiplet) și valoarea globală de reacție scade.

**Teoria ansamblelor active** propusă de N. I. Kobozev (1939) este aplicabilă în cazul catalizatorilor depuși pe suport. La baza teoriei au fost puse următoarele premise:

- a) purtătorul activității catalitice este faza atomică (precristalină) a catalizatorului depus pe suport,
- b) suprafața suportului constă din totalitatea domeniilor de migrație liberă, separate prin bariere energetice și geometrice
- c) pentru un anumit proces catalizat central activ constă dintr-un ansamblu format de un anumit număr de atomi ai catalizatorului.

Structura suprafeței unui catalizator după teoria ansamblelor este reprezentată în figura II.22.

Spre deosebire de teoria multipletelor, teoria ansamblelor active oferă posibilitate de a calcula, din date experimentale, numărul domeniilor de migrație liberă  $Z_0$ , activitatea unui ansamblu  $n$ -atomic și numărul de atomi într-un centru activ  $n$ . Expresiile corespunzătoare se obțin pornind de la ecuațiile care reprezintă activitățile globale  $A$  și specifice  $a_n$  ale ansamblelor active  $n$ -atomice (prin folosirea numărului de atomi  $N$  de catalizator depuși la suprafața unui gram de suport)

$$A_n = r_n Z_0 \frac{1}{n!} \left( \frac{N}{Z_0} \right)^n e^{-N/Z_0} \quad (\text{II } 183)$$



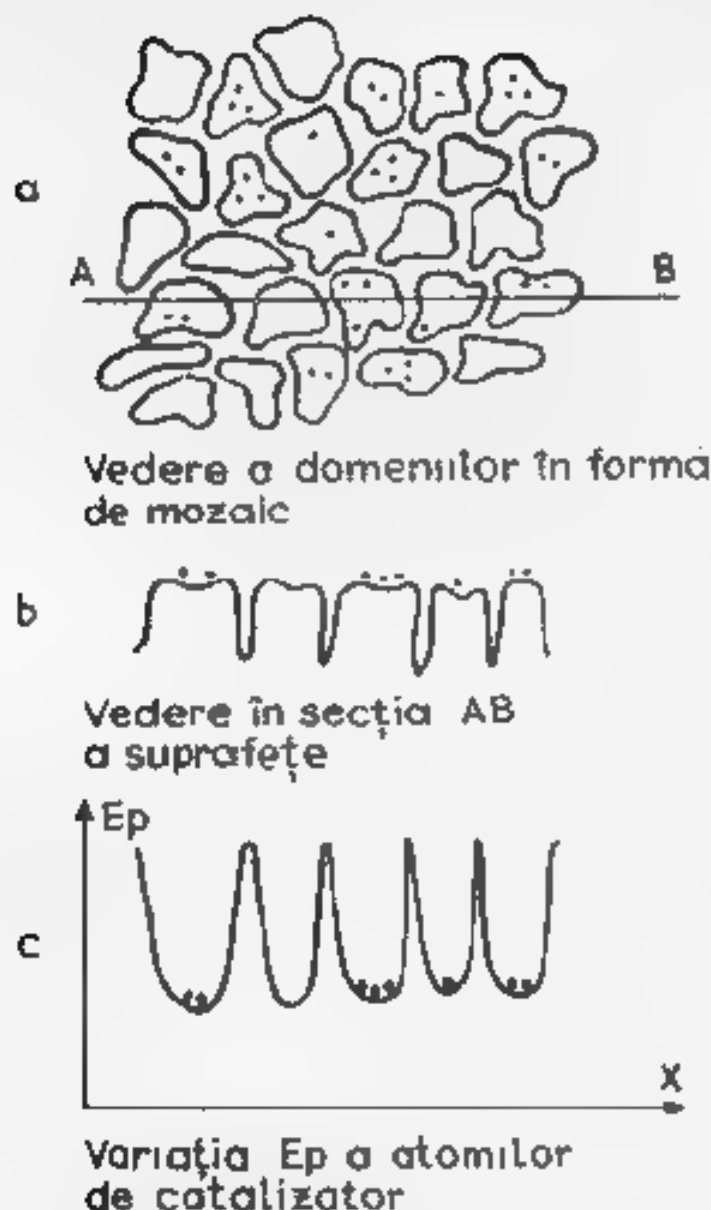


Fig. 11.22 Structura suprafeței unui catalizator după teoria arsurilor

$$\alpha_n = \frac{A_n}{N} = r_n \frac{1}{n!} \left( \frac{N}{Z_0} \right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \quad (11.184)$$

unde  $Z_0$  — numărul domeniilor de migrare liberă de pe suprafața unui gram de suport;  $r_n$  — activitatea unui ansamblu  $n$  atomic

Experimental s-a stabilit că dependența activității catalitice globale și specifice de numărul de atomi  $N$  de catalizator depuși la suprafața unui gram de suport (sau de gradul de acoperire  $\alpha$ ) reprezintă un maximum (figura 11.23). Deci din ecuațiile diferențiale

$$\frac{dA_n}{dN} \text{ și } \frac{d\alpha_n}{dN}$$

la maximum se obține:

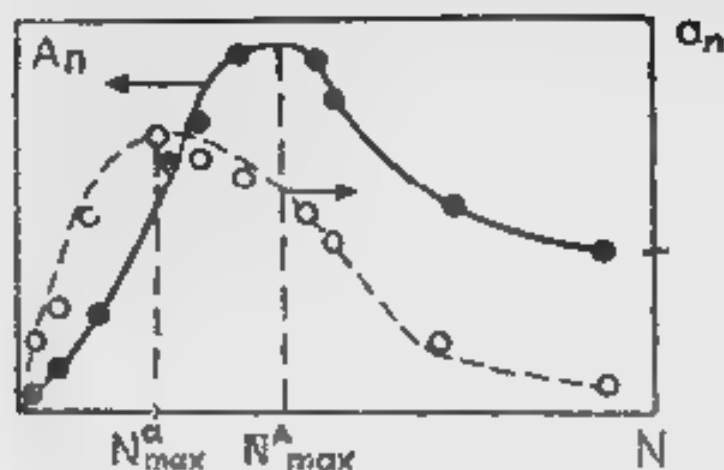


Fig. 11.23. Dependințele  $A_n=f(N)$  și  $\alpha_n=f(N)$

$$n = \frac{N_{A, \max}}{N_{A, \max} - N_{\alpha, \max}} \quad (11.185)$$

și

$$Z_0 = N_{A, \max} - N_{\alpha, \max} \quad (11.186)$$

Introducând valorile  $n$  și  $Z_0$  în (11.184) sau (11.183), poate fi calculată și activitatea unui ansamblu  $n$  atomi  $r$ .

### 11.111. Cataliza enzimatică

Reacțiile catalitice la care catalizatorul poartă nume de enzime se numesc enzimatice. Enzimele sunt produși ai organismelor vii și prezintă niște substanțe macromoleculare formate dintr-un suport proteic, pe care este fixată o grupă prostetică (care, de regula, joacă rolul determinant în acțiunea catalitică a enzimei). Acțiunea catalitică a enzimelor are loc în mediul apos, la temperatura corpului viu. Enzimele se caracterizează printr-o mare eficiență și specificitate. De exemplu, 1 mol de enzima care poartă numele de catalază descompune într-o secundă  $2 \cdot 10^5$  mo  $H_2O_2$ , care se formează în organismele vii. Ca exemplu de specificitate poate servi enzima urează, care activează hidroliza ureei, dar nu exercită nici o acțiune asupra derivaților ei. Activitatea catalitică a enzimelor în mare măsură depinde de pH-ul mediului, deoarece grupele acidobazice ale enzimei la cataliză trebuie să capte o anumită stare de ionizare și deci fiecare enzimă are un pH optim de acțiune. O proprietate caracteristică a enzimelor este și marea sensibilitate față de variațiile de temperatură (încălzile peste o anumită temperatu-

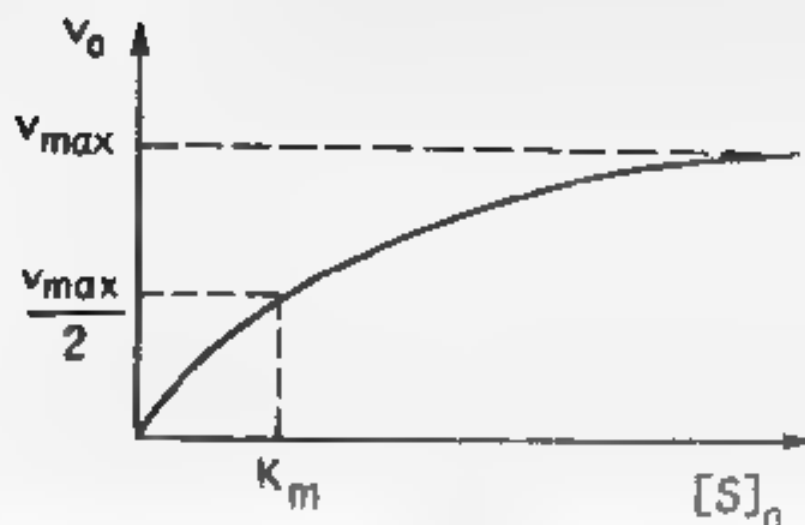
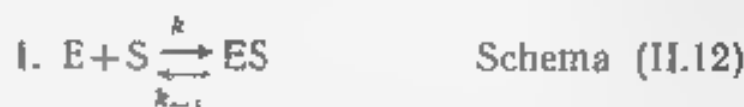


Fig. II.24. Variația vitezei inițiale de reacție cu concentrația substratului

ra, își pierde activitatea. De regulă, scăderea activității enzimelor începe de la 308 K.

**Cinetica și mecanismul de reacție** Vom examina un caz din cele mai simple, când enzima E catalizează transformarea unei singure substanțe (substratului S). La astfel de procese viteza de reacție, când concentrația enzimei este fixată, mai întâi crește direct proporțional cu concentrația substratului (iar începând cu 0  $[S]_0$  capătă o valoare maximă, care rămâne constantă o dată cu mărirea ulterioară a concentrației substratului (figura II.24). Cinetica reacțiilor enzimatice poate fi explicată pe baza mecanismului propus de Michaelis și Menten (1913)



unde: ES — o combinație activă intermediară (compus complex),  
P — produsul de reacție.

Viteza de reacție

$$v = k_2 [ES] \quad (\text{II.187})$$

La condițiile de staționaritate

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0 \quad (\text{II.188})$$

Ținând cont de faptul că

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (\text{II.189})$$

și introducând (II.189) în (II.188), pentru [ES] se obține

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (\text{II.190})$$

Introducând (II.190) în (II.187), se obține expresia pentru viteza de reacție:

$$v = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \quad (\text{II.191})$$

unde  $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$  este numită constanta lui Michaelis. Când  $[S] \gg K_m$ , din (II.191) rezultă că

$$v = v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (\text{II.192})$$

deci viteza de reacție devine maximă ( $v_{\max}$ ), iar ordinul de reacție în raport cu  $[S]_0$  este egal cu zero.

Pentru viteza inițială (când  $[S] = [S]_0$ ) ecuația (II.191) se poate scrie sub forma:

$$v = \frac{k_2 [E]_0}{(K_m/[S]_0) + 1} \quad (\text{II.193})$$

Deci, când  $[S]_0 = K_m$ , atunci

$$v_0 = k_2 [E]_0 / 2 \quad (\text{II.194})$$

—

$$v_0 = v_{\max} / 2 \quad (\text{II.195})$$

Astfel din graficul care reprezintă dependența vitezei de reacție de concentrația substratului se pot determina viteza maximă  $v_{\max}$  și constanta lui Michaelis  $K_m$  (figura II.24). Ecuația (II.193) poate fi scrisă sub forma:

$$v_0 = \frac{V_{\max}}{(K_m/[S]_0) + 1} \quad (\text{II.196})$$

sau

$$1/v_0 = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \quad (\text{II.197})$$

Cunoscând valorile  $v_{\max}$ , din ecuația (II.194) se determină și constanta  $k_2$ .

## Capitolul II.2

### LUCRĂRI DE LABORATOR

#### A. Studiarea cineticii reacțiilor chimice

**Scopul lucrărilor:** determinarea vitezei de reacție, a ordinului de reacție, a timpului de înjumătățire, a constantei de viteză și a energiei de activare

#### Lucrarea I

Studiarea reacției de descompunere a ionilor complecși  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Ionul complecși  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  în soluții apoase se descompune prin formarea ionilor de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  și dioxid de carbon. Aceasta este o reacție ireversibilă de ordinul unu. Ecuația chimică generală a acestei reacții poate fi scrisă sub forma



Deoarece ionul complecși  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  dau soluției o culoare cafenie deschis ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ), iar produșii de reacție sunt incolori, pentru studierea procesului de descompunere a  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  poate fi aplicată metoda spectrofotometrică. Experimental se stabilește valoarea densității optice a soluției  $A$  (sau variația densității optice  $\Delta A$ ) în decursul reacției (la diferite intervale de timp  $\Delta t$ ). Aceste date experimentale prezentate sub formă grafică ( $A = f(t)$ ) reprezintă curba cinetică a procesului studiat. Pentru calculul vitezei de reacție se folosește expresia

$$v = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot l} \quad (\text{II.198})$$

unde  $l = 70 \text{ l/mol cm}$ , ar constanta de viteză:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A} \quad (\text{II.199})$$

unde  $A_0$  și  $A$  sunt densitățile optice ale soluției la începutul reacției și, corespunzător, la timpul  $t$  (densitatea optică a soluției fiind direct proporțională cu concentrația ionului  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ). Densitatea optică a soluției reactantului se determină cu ajutorul fotolorimetrului (sau spectrofotometrului).

**Colorimetrul fotoelectric de concentrații CFC-2** Aspectul exte-

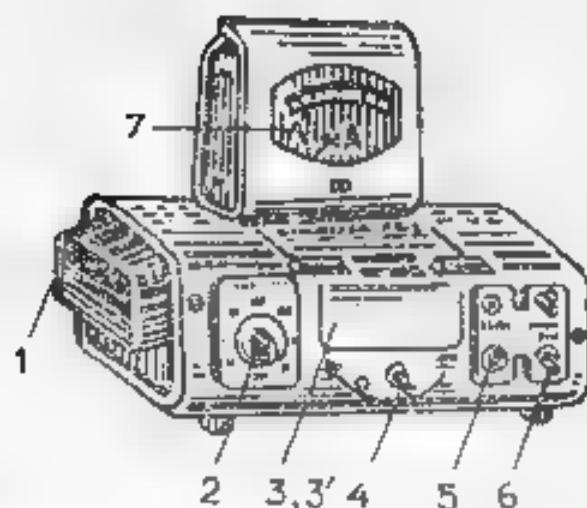


Fig. 11.25. Aspectul exterior al colorimetrului fotoelectric CFC-2: 1 — sursă de lumină, 2 — mâner de introducere a filtrelor de lumină, 3 — secție de cuve, 3' — secție de cuve, 4 — mâner de introducere a cuvelor cu soluție de cercetat sau cu soluție de etalon (sau proba narilor), 5 — mâner «Sensibilitate», 6 — mâner de reglare a aparatului la 100% trecere, 7 — microscopare

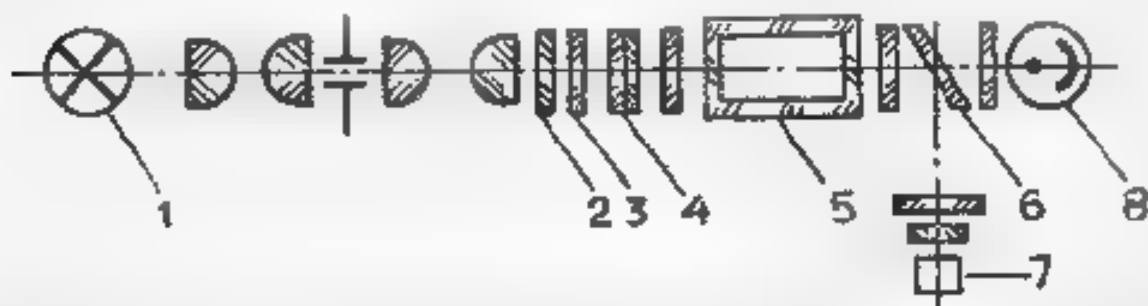


Fig. 11.26. Schema optică a colorimetrului fotoelectric CFC-2: 1 — sursă de lumină, 2 — filtru de lumină de protecție, 3 — filtru de lumină neutral, 4 — filtru de lumină cu color, 5 — cuvă cu soluția de cercetat sau cu soluția etalon, 6 — dia (placă) care împarte fluxul luminos în două fascicule, 7 — fotodioda, 8 — fotoelement

Interiorul colorimetrului fotoelectric CFC-2 și schema optică sunt prezentate în figurile 11.25 și 11.26.

### Modul de efectuare a măsurătorilor la colorimetrul fotoelectric CFC-2\*

**I Alegerea filtrului de lumină.** Filtrele de lumină se aleg pornind de la valoarea lungimii de undă, care corespunde maximumului de absorbție  $\lambda_{max}$ , nm, pentru substanța cercetată și caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină ale colorimetrului CFC-2 (tabelul 11.3)

\* Schema și ordinea de lucru la spectrofotometre sunt prezentate în cartea M. I. Buntov, I. A. Kalashin, Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskoi metodam analiza, L., 1986, S. 169.

Tab. 11.3 Caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină ale colorimetrului fotoelectric CFC-2

Marcarea pe disc	Marcarea filtrului de lumină	Lungimea de undă care corespunde valorii maxime de trecere, nm	Semi-amplitudinea bandei de trecere, nm
1	2	3	4
1	315	315 ± 5	35 ± 15
2	364	364 ± 5	25 ± 10
3	400	400 ± 5	45 ± 10
4	440	440 ± 10	40 ± 15
5	490	490 ± 10	35 ± 10
6	540	540 ± 10	25 ± 10
7	590	590 ± 10	25 ± 10
8	670	670 ± 5	20 ± 5
9	750	750 ± 5	20 ± 5
10	870	870 ± 5	25 ± 5
11	980	980 ± 5	25 ± 5

De exemplu, când  $\lambda_{\max}$  pentru substanța cercetată este de 490 nm, se alege filtrul de lumină cu marcarea 490. Iar când valoarea  $\lambda_{\max}$  nu corespunde întocmai marcării filtrului de lumină, se alege cea care este mai aproape de valoarea  $\lambda_{\max}$  (de exemplu, când  $\lambda_{\max} = 500$  nm, se alege filtrul de lumină cu marcarea 490, deoarece valoarea 500 este mai aproape de valoarea 490 decât de 540).

**II. Alegerea cuvei.** Cuvă se alege în așa mod, încât densitatea optică a soluției substanței cercetate să capete valori de la 0,1 până la 0,6 (în acest caz greșeala măsurătorilor nu întrece 1 %).

La studierea cineticii reacțiilor chimice densitatea optică a soluției se schimbă continuu. În cazul când densitatea optică a soluției este mare, se alege o cuvă cu lungime mică, iar când valoarea densității optice a soluției este mică, se alege cuvă cu lungime mare.

Aparatele CFC 2 sunt echipate cu următoarele cuve

Lungimea cuvei, mm	50	30	20	10	5	3	1
Volumul cuvei, cm <sup>3</sup>	20	14	9	5	2,3	1,4	0,5

**III. Modul de efectuare a măsurătorilor la determinarea concentrațiilor substanței (vezi figura 11.25) 1 Pregătirea aparatului de lucru.**

a) Aparatul se conectează la rețeaua de curent, iar măsurătorile se încep după 15—20 min (necesare pentru stabilizarea aparatului). În acest timp secția de cuve 3 trebuie să fie deschisă.

b) Introducem filtrul de lumină colorat necesar pentru măsurare (cu ajutorul mânerului 2).

c) Se stabilește sensibilitatea minimă a colorimetrului. Pentru

aceasta mânerul 5 se introduce în poziția 1, iar mânerul 6 în poziția extremă din stânga

d) Înainte de a efectua măsurătorile și la comutarea fotoreceptorilor (prin intermediul mânerului 5) se verifică stabilirea arătătorului microamperimetrului la 0 după scara de trecere 7, când capacul secției de cuve este deschis. La deplasarea arătătorului de la poziția 0, el se aduce la «zero» prin intermediul potențiometruului «zero»

## 2 Măsurarea densității optice (vezi figura II.25).

a) În secția de cuve 3, în calea fasciculului luminos se plasează cuva cu soluție etalon.

b) Se închide capacul secției de cuve 3;

c) Cu ajutorul mânerelor 5 («Sensibilitate») și 6 (stabilire 100 «Aproximativ» și «Precis») se stabilește diviziunea 100 la scara colorimetrului

d) Prin învortirea mânerului 4 cuva cu soluție etalon se schimbă prin cuva cu soluție de cercetat (ambele cuve sunt de aceeași dimensiuni).

e) După scara colorimetrului  $D$  se citește densitatea optică a soluției

f) Măsurătorile se efectuează de 3-5 ori și se determină valoarea medie a densității optice a soluției cercetate

## Modul de lucru

Reactivi:  $\text{KMnO}_4$  (0,02 mol/l),  $\text{MnSO}_4$  (0,2 mol/l),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,2 mol/l). În amestecarea acestor reactanți de anumite concentrații (prezentate în continuare) în soluții apoase se obțin ioni cuprieși  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ .

Apărătoarea instalația fotocolorimetrul și dispozitivul care include vasul de reacție, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27)

**I. Determinarea vitezei de reacție** Amestecul de reacție, care conține concentrațiile necesare de  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  și  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (variantele posibile se prezintă în continuare), se introduce într-un vas termostatic (temperatura este la 298 K până la 313 K este stabilită de profesor), figura II.27

**Varianta 1** În vas se introduce succesiv  $\text{2 ml}$  de  $\text{MnSO}_4$  de concentrația 0,2 mol/l (concentrația în mediul de reacție de  $\text{MnSO}_4$  va fi 0,02 mol/l, deoarece volumul general al amestecului este de 20 ml), 14 ml de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de concentrație 0,2 mol/l, după care se pune în funcțiune agitatorul magnetic și termostatul (temperatura este indicată de profesor). După termostatarea acestui amestec în decursul a 10-15 min se adaugă 4 ml de  $\text{KMnO}_4$  de concentrație 0,02 mol/l. Momentul în care se adaugă soluția de  $\text{KMnO}_4$  se considera începutul reacției, punându-se în funcțiune cronometrul. Peste fiecare 1-2 min în decursul reacției din vasul de reacție se au probe cu ajutorul pipetei, care se introduce într-o cuva de 10 mm (sau de 20 mm) și se citește la colorimetrul densitatea optica a reactanților, este



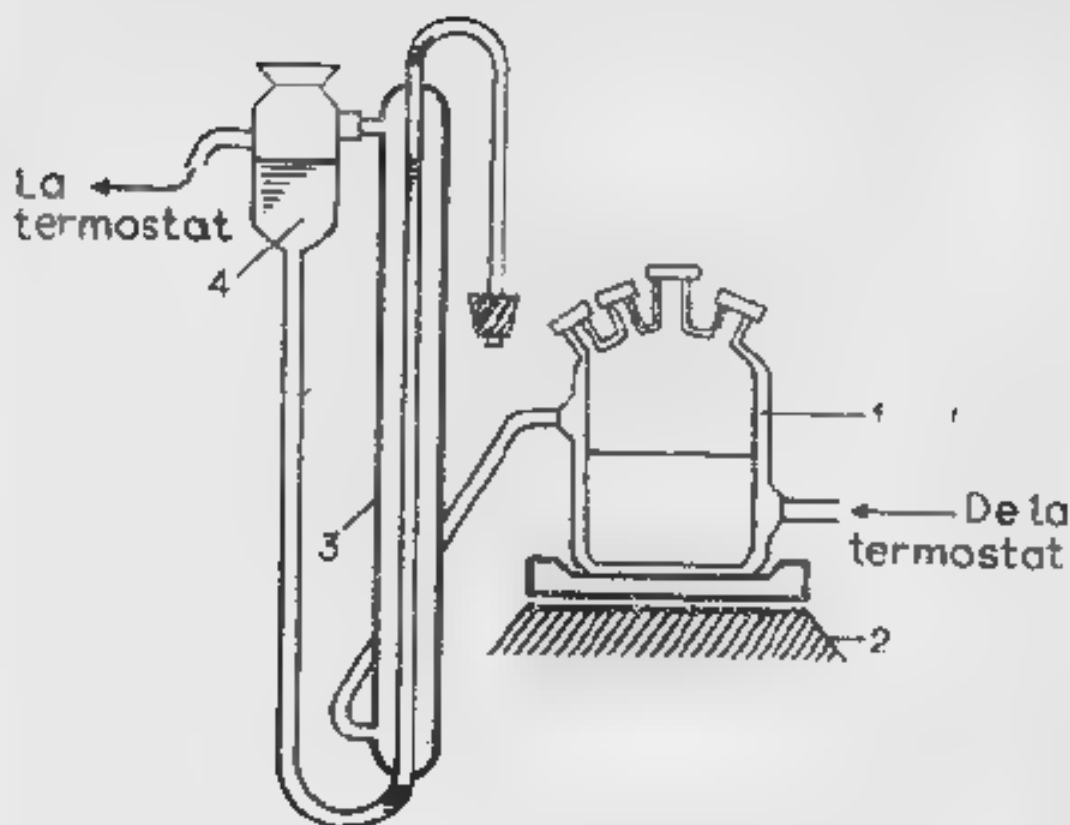


Fig. 11.27. Schema instalației pentru studierea cineticii reacției în fază lichidă: 1 - vas de reacție termostatat; 2 - agitator magnetic; 3 - biuretă gradată; 4 - vas comunicant.

le încât valoarea densității optice măsurate să fie în limitele  $0,8 < A < 4$  și cu ajutorul fotocolorimetrului (cu folosirea filtrului albastru de lumină  $\lambda = 440 \text{ nm}$ ) se determină valoarea densității optice. După măsurarea densității optice soluția din cavă se varsă înapoi în vasul unde are loc reacția. Experiența se întrerupe, când densitatea optică a soluției devine mai mică de 0,1 unități. Datele obținute se introduc în tabelul 11.4. Aceste date se prezintă și în formă grafică ( $A = f(t)$ ).

Viteza de reacție se calculează pe baza variației densității optice a soluției în primele 4 min de la începutul reacției prin folosirea expresiei (11.198)

*Varianta II\**  $[\text{MnSO}_4] = 0,15 \text{ mol/l}$  ( $[\text{MnSO}_4]$  în mediul de reacție și, corespunzător, concentrația inițială a ionilor  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  va fi  $0,015 \text{ mol/l}$ ),  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KMnO}_4] = 0,015 \text{ mol/l}$ .

*Varianta III*  $[\text{MnSO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$  ( $[\text{MnSO}_4]$  în mediul de reacție va fi  $0,01 \text{ mol/l}$ ),  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KMnO}_4] = 0,01 \text{ mol/l}$ .

*Varianta IV*  $[\text{MnSO}_4] = 0,075 \text{ mol/l}$  ( $[\text{MnSO}_4]$  în mediul de reacție va fi  $0,0075 \text{ mol/l}$ ),  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,075 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KMnO}_4] = 0,0075 \text{ mol/l}$ .

*Varianta V*  $[\text{MnSO}_4] = 0,05 \text{ mol/l}$  ( $[\text{MnSO}_4]$  în mediul de reacție va fi  $0,005 \text{ mol/l}$ ),  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,05 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{KMnO}_4] = 0,005 \text{ mol/l}$ .

\* Se îndeplinesc variantele numite de profesor

acție va fi 0,005 mol/l),  $[H_2C_2O_4] = 0,05$  mol/l,  $[KMnO_4] = 0,005$  mol/l

Ordinea de efectuare a experienței și prelucrarea datelor experimentale la toate variantele este aceeași (ca și în cazul descris mai sus pentru varianta I).

**II. Determinarea ordinului de reacție.** Experiența se efectuează conform metodei descrise în p. I. Se determina mai întâi viteza de reacție (vezi p. I) la cel puțin, două concentrații inițiale ale reactantului (se folosesc concentrațiile indicate în, cel puțin, două dintre cele cinci variante analizate în p. I). Ordinul de reacție poate fi calculat folosind metoda lui van't Hoff:

$$n = \frac{\lg v_2 - \lg v_1}{\lg C_2 - \lg C_1} \quad (II.200)$$

sau metoda grafică corespunzătoare, care are la bază expresia

$$\lg v = \lg k + n \lg C \quad (II.201)$$

( $n = \lg \alpha$ , vezi figura II.2)

**III. Determinarea constantei de viteză.** Folosind modul descris în p. I și rezultatele obținute pentru varianta numită de profesor (una din cele acuse în p. I), se calculează constanta de viteză

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{A_0}{A} \quad (II.202)$$

pentru toate valorile densității optice determinate experimental (vezi tabelul II.4). După valorile obținute ale constantelor se calculează constanta medie  $k_m$ . Constanta medie se determină și prin metoda

grafică (se reprezintă dependența  $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$ ). În acest caz  $k = 2,303 \lg \alpha$

**IV. Determinarea timpului de înjumătățire.** Se efectuează experiența ca și în cazul descris în p. I pentru una (sau mai multe) din concentrațiile alese ale reactanților (varianta este indicată de profesor). Rezultatele se prezintă sub formă grafică ( $A = f(t)$ ), în care se determină timpul de înjumătățire  $\tau$  ca timp în care concentrația inițială a reactantului  $[Mn(C_2O_4)_2]^{3-}$  se reduce la jumătate ( $t = \tau$ , când  $A = A_0/2$ ). Timpul de înjumătățire se calculează și prin folosirea expresiei

$$\tau = \frac{2,303 \lg 2}{k} \quad (II.203)$$

(deoarece reacția este ireversibilă de ordinul unu). Valoarea constantei de viteză se calculează la fel ca și în cazurile analizate în p. III sau se folosește mărimea obținută după efectuarea calculelor p. III (pentru aceleași concentrații ale reactantului).

**V. Determinarea energiei de activare.** Pentru determinarea energiei de activare reacția de descompunere a ionilor de oxalat de

mangan (folosind concentrațiile aduse în unul din variantele descrise în p. I. după indicația profesorului) se execută la trei (sau două) temperaturi (de la 298 până la 313 K) numite de profesor. Se folosește ordinea de efectuare a experienței descrise în p. I. Din datele experimentale se calculează mai întâi valorile  $k_m$  la temperaturile date, iar apoi și  $E_a$ , folosind expresia (II.8.):

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2 \lg(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}$$

unde  $k_2$  și  $k_1$  sunt constantele medii de viteză la temperaturile  $T_2$  și, corespunzător,  $T_1$ . Când vizeza de reacție (constantă de viteză) se determină la trei (sau mai multe temperaturi), pentru determinarea  $E_a$  se folosește metoda grafică ( $E_a = -2,303 R \lg a$ , în figura II.11).

VI. Evaluarea erorilor de măsurare. Erorile relative pot fi calculate cu ajutorul expresiilor

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2 \Delta A}{A_2 - A_1} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.204})$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A}{A_0 2,3 \lg A_0/A} + \frac{\Delta A}{A 2,3 \lg A_0/A} \quad (\text{II.205})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[ \frac{1}{\ln k_2/k_1} \left( \frac{\Delta k_1}{k_1} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) + \frac{(T_1^2 + T_2^2) \Delta T}{(T_2 - T_1) T_1 T_2} \right] \quad (\text{II.206})$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.4 Viteza de reacție (pentru fiecare experiență)  
Concentrația reactanților

ml soluție de  $\text{MnSO}_4$  cu concentrația .. mol/l, moli peroxid rata ..  
diul reactant este de .. mol/l),  
ml soluție de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  cu concentrația de .. mol/l,  
ml soluție  $\text{KMnO}_4$  cu concentrația de .. mol/l,  
Temperatura = .. K.

t, s	A mol l s	$\lg \frac{A_0}{A} = \frac{k_m}{2,303} \lg \frac{A_0}{A}$	$k_m$		$k_m + \Delta k_m$	
			calc	graf	calc	graf

Se trasează graficele  $A = f(t)$ ,  $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$

Tabelul 11.5. Ordinal de reacție

$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ mol/l	
$v$ , mol l s	

Se trasează graficul  $\lg v = f \lg (C)$

Tabelul 11.6. Energia de activare

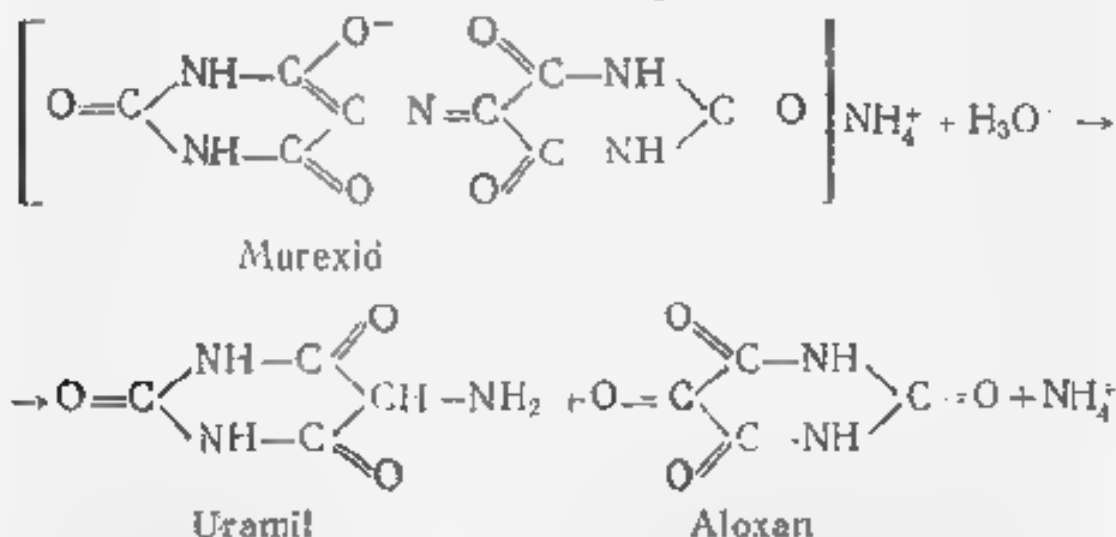
$T_1$	$k_1$	$T_2$	$k_2$	$T_3$	$k_3$	$E_a$		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$

## Lucrarea 2

### Studierea reacției de descompunere a murexidului în mediu acid

În mediu acid murexidul se descompune:



Viteza de reacție a acestui proces în mediu acid se descrie cu o ecuație cinetică caracteristică pentru reacții de ordinul unu.

$$v = kC_m \quad (11.207)$$

unde  $C_m$  concentrația murexidului;  $k$  constanta aparentă de viteză, care include și concentrația  $\text{H}^+$ .

$$k = k_0 C_{\text{H}^+} \quad (11.208)$$

(În mediu acid  $C_{\text{H}^+} \gg C_m$  și deci schimbul concentrației ionilor  $\text{H}^+$  în decursul reacției poate fi neglijat, iar valoarea  $C_{\text{H}^+}$ , inclusă ca parte componentă a constantei  $k$ ).

Din (11.208) rezultă că  $k_0$  este constanta reală de viteză egală cu  $k$ , când  $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$ .

Soluția apoasă de murexid are culoare violetă, iar produși. (ura-



al amestecului să fie egal cu 20 ml.) După rezultatele obținute se calculează valoarea constantei  $k$ , iar, folosind expresia (II.208), sub forma logaritmică

$$\lg k = \lg k_0 + \lg C_{H^+} \quad (\text{II.209})$$

prin metoda grafică ( $\lg k = f(\lg C_{H^+})$ ) se calculează valoarea constantei reale de viteză  $k_0$ .

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.7. Viteza de reacție (pentru fiecare experiență)

Concentrația reactanților  
ml de soluție de murexid de concentrația  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l (concentrația în mediul reactant este de ... mol/l),  
ml de soluție HCl de concentrația de 0. ... mol/l (concentrația în mediul reactant este de ... mol/l),  
 $t = \dots$  K

t, s	A	$\frac{v, \text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\lg \frac{A_0}{A}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$		$k_m$		$\tau$	
				calc	graf	calc	graf	calc	graf

Se trasează graficele  $A = f(t)$ ,  $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$

Tabelul 11.8. Ordinul de reacție

Concentrația murexidului	
$\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	

Se trasează graficul  $\lg v = f(\lg C)$   
 $n = \dots$

Tabelul 11.9. Energia de activare

$T_1$	$k_1$	$T_2$	$k_2$	$T_3$	$k_3$	$E_a$		$E_a + \Delta E_a$
						calc	graf	

Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$

Tabelul II 10 Constanta reală de viteză

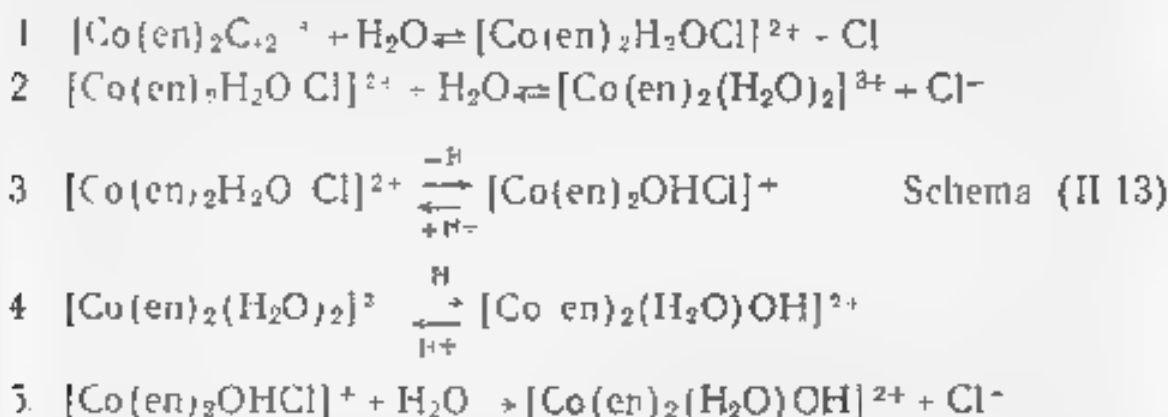
HCl, mo./l		$\lg \frac{k_0}{k_0^{\infty}}$
$k$		

Se trasează graficul  $\lg k = f(\lg C_{H^+})$ .

### Lucrarea 3

Studierea cineticii de aquație  
a ionilor complecși de  $Co^{3+}$  (hidroliza acidă)  
prin metoda colorimetrică

Reacția de aquație a combinațiilor complexe ale ionilor de  $Co^{3+}$  are loc în câteva trepte. În cazul compusului complex *trans*- $[Co(en)_2Cl_2]^+$  (obiectul de studiu al acestei lucrări) schema procesului poate fi reprezentată sub forma:



unde en este etilendiamina.

Reacția 2 (substituția ionului al doilea de clor cu  $H_2O$ ) decurge cu o viteză mult mai mică în raport cu reacția 1, iar reacțiile 3—5 în mediul acid ( $pH < 3$ ), practic nu au loc. Deci în mediul acid, practic, decurge numai reacția 1. Conform legii fundamentale a cineticii chimice

$$v = k' [Co(en)_2Cl_2]^+ [H_2O] \quad (II 210)$$

Întrucât concentrația apei este mult mai mare decât a ionilor complecși (modificarea ei poate fi neglijată), se poate scrie:

$$\begin{aligned}
 v &= k [Co(en)_2Cl_2]^+ \quad (II 211) \\
 (k &= k' [H_2O])
 \end{aligned}$$

Deci reacția de aquație a ionilor complecși  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]^+$  poate fi considerată ca reacție ireversibilă de ordinul unu. Deoarece curba spectrală a ionilor complecși  $\text{trans} - [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]^+$  în soluții apoase, în regiunea lungimilor de undă 320–500 nm, are un maximum, iar a ionilor  $\text{trans} - [\text{Co}(\text{en})_2\text{H}_2\text{OCl}]^+$  reprezintă un minimum, viteza reacției de aquație poate fi studiată prin metoda spectrofotometrică (densitatea optică a soluției crește proporțional cu concentrația produsului de reacție).

### Modul de lucru

Reactivii necesari:  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]^+\text{Cl}$ ,  $\text{HNO}_3$  (0,1 n-2 n).

Aparatele și instalația: fotocolorimetru, și instalația care include vasul de reacție, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27).

1. **Determinarea vitezei de reacție.** Se pregătește colorimetru pentru a efectua măsurătorile (ordinea este descrisă în lucrarea 1).

**Varianța I.** În vasul de reacție se introduce 50 ml de  $\text{HNO}_3$  cu concentrația de 0,1 mol/l apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura poate fi de la 293 până la 323 K și este însoțită de profesor) și agitatorul magnetic. Se cântărește în balanța analitică cantitatea necesară de substanță  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  ca 0,1 mol/l de reacție concentrată a ionilor complecși sa fie de 0,005 mol/l (0,070 g), apoi se introduce în vasul de reacție. Se cronometrează timpul din ceperu și terminării dizolvării substanței în  $\text{HNO}_3$ . Timpul mediu se consideră începutul reacției.

În cazul când reacția are loc la temperaturi mai mici de 313 K, din vasul de reacție se iau (după începerea reacției) 20 ml de soluție care se introduce pe 3–4 ore într-un alt vas termostată la 313–323 K (pentru terminarea mai rapidă a reacției și eliminarea densității optice finale a soluției 4%). Peste diferite intervale de timp din vasul de reacție (figura II.27) cu ajutorul pipetei se iau probe (3–4 probe care sunt luate apoi în considerare 3–4 ore 10 min și 4 după fiecare 30 min) care se introduc în cuva cu grosimea de 10 mm și cu ajutorul fotocolorimetrului (se folosește litrol de nitrina verde  $2 \times 340 \text{ nm}$ ) se determină densitatea optică a soluției.

Datelor experimentale se reprezintă în tabel și grafic (detalia este descrisă în Viteza de reacție se calculează folosind expresia (II.198) ( $\epsilon = 75 \text{ l/mol cm}$ ).

**Varianțe II–III–IV–V.** Vasul se concentrează la 303 K și a 0,1 mol/l de reacție se introduce în funcțiune termostatul și agitatorul magnetic. Se cântărește în balanța analitică cantitatea necesară de substanță  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  ca 0,1 mol/l de reacție concentrată a ionilor complecși sa fie de 0,005 mol/l (0,070 g), apoi se introduce în vasul de reacție. Se cronometrează timpul din ceperu și terminării dizolvării substanței în  $\text{HNO}_3$ . Timpul mediu se consideră începutul reacției.

\* Se îndeplinește varianta numită de profesor.



Ordinea de efectuare a reacției, măsurătorile, prezentarea datelor experimentale și calculele se efectuează ca și în varianta I (vezi p. I)

Determinarea ordinului de reacție, timpului de înjumătățire, energiei de activare, constantei de viteză

$$k = \frac{2.303}{t} \ln \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0}$$

unde  $A_0$ ,  $A_t$  și  $A_{\infty}$  sunt densitățile optice ale soluției la începutul reacției, către timpul  $t$  și la terminarea reacției) și aprecierea erorilor de măsurare se efectuează la fel ca și în lucrarea A.1 (p II, III, IV, V)\*\*.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 11 Constanta de viteză (pentru fiecare experiență)

Concentrația reactanților:

m de soluție de acid azotic cu concentrația de 0.1 mol/l,

g de  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,

$T =$  K

t, s	A	v, mol/l s	$A_{\infty} - A_0$	$A_{\infty} - A_t$	$\lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$	$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$	$k_m$		$k_m + \Delta k_m$	$\tau$	
							calc	graf		calc	graf

Se trasează graficele  $A = f(t)$ ;  $\lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = f(t)$

Tabelul II 12. Ordinul de reacție

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ , mol/l	Time
$t$ $\frac{\text{mol}}{\text{l s}}$	

Se trasează graficul  $\lg v = f(\lg C)$ .

\* Valoarea  $A_0$  se determină din graficul  $g(A_{\infty} - A_0) = f(t)$  prin extrapolare la  $t=0$

\*\* Cu excepția valorii  $\Delta k, k$ , care se calculează în baza expresiei:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2 \Delta A}{(A_{\infty} - A_0) \lg (A_{\infty} - A_0)} + \frac{2 \Delta A}{(A_{\infty} - A_t) \lg (A_{\infty} - A_t)} \quad (11.212)$$

Tabelul 11.13 Energia de activare

$T_1$	$k_1$	$T_2$	$k_2$	$T_3$	$k_3$	$E_a$		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	gra.	

Se trasează graficul  $\lg k - 1/T$

## Lucrarea 4

### Studierea cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică

Hidratarea anhidridei acetice în mediu apos decurge conform schemei:



iar ecuația vitezei de reacție va fi

$$v = k' [\text{H}_2\text{O}] [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] \quad (\text{II.213})$$

În soluții diluate  $[\text{H}_2\text{O}] \gg [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$  și deci concentrația apei în decursul reacției poate fi considerată constantă. În acest caz

$$v = k [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] \quad (\text{II.214})$$

unde  $k = k' [\text{H}_2\text{O}]$ . Deci în soluții apoase diluate procesul de hidratare a anhidridei acetice decurge ca o reacție de ordinul unu (este o reacție pseudomonomoleculară).

Formarea produsului de reacție acidul acetic determină creșterea continuă în decursul reacției a conductibilității electrice. Deci cinetica acestei reacții poate fi studiată prin metoda de conductibilitate electrică. Conductibilitatea electrică (rezistența electrolitelor) se măsoară cu ajutorul punții Kohlrausch. Schema generală a instalației de măsurare a conductibilității este reprezentată în figura 11.28, iar schema de principiu a punții Kohlrausch este reprezentată în figura 11.29.

Cantitatea de acid acetic format și creșterea conductibilității sunt proporționale cu cantitățile inițiale de anhidridă acetică.

Însemnând prin  $\kappa_0$ ,  $\kappa_t$  și  $\kappa_\infty$  conductibilitatea electrică a soluției de anhidridă acetică corespunzător timpurilor zero,  $t$  și la sfârșitul reacției (când valoarea  $\kappa_t$  rămâne neschimbată), se poate scrie:

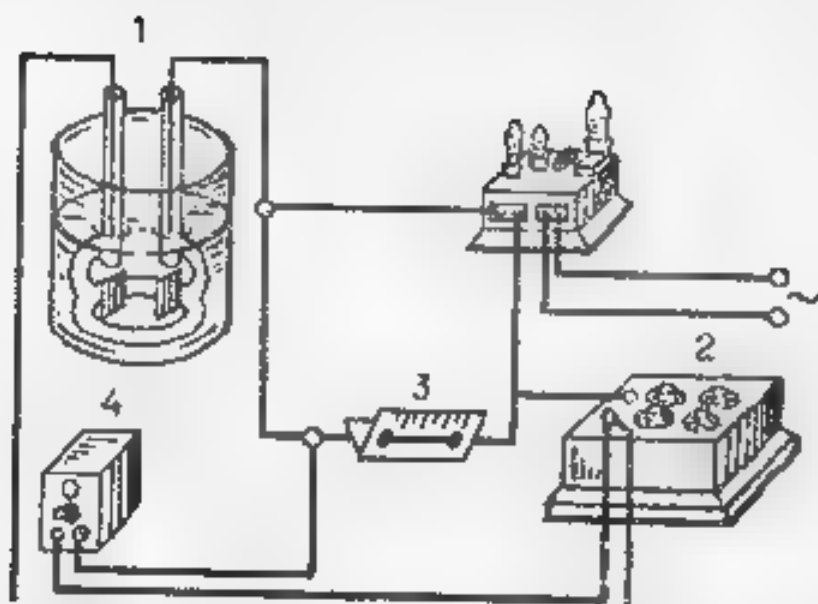


Fig. 1128. Schema instalației de măsurare a conductibilității electrice: 1 — celulă de rezistență (conductibilitate) cu electrozi confecționați din plăci de patină acoperite cu negru de pălână, 2 — cutie de rezistență de mare precizie, 3 — rezistor variabil rezistent, întins pe o rigă gradată, 4 — instrument de zero (instrument de măsură pentru curent alternativ)

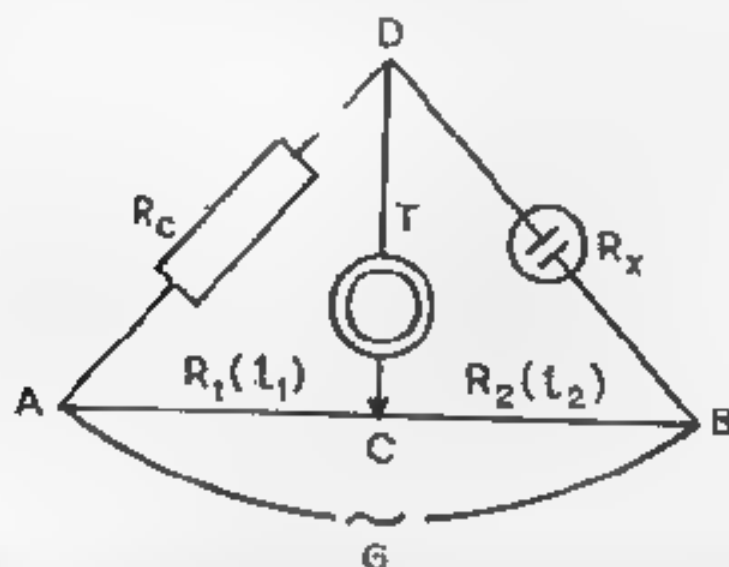


Fig. 1129. Puntea Kohlrausch.  $R_x$  — rezistență necunoscută a subiecților de analizat,  $R_C$  — rezistență cunoscută (cutie de rezistențe cunoscute de mare precizie),  $AB$  — rezistor variabil (de regulă, sârmă de manganin constantan sau platină) de o lungime convenabilă (1 m), întins pe o rigă gradată,  $R_1$  și  $R_2$  ( $l_1$  și  $l_2$ ) — rezistențe (sau corespunzător lungimea în mm) ale porțiunilor de fir  $AC$  și  $CB$ ,  $C$  — cursor mobil care face contact cu  $AB$ ,  $G$  — sursă de curent alternativ slab de frecvență înaltă,  $T$  — instrument de zero (instrument de măsură pentru curent alternativ)

$$C_0 = \text{const } (\kappa_\infty - \kappa_0), \quad (11.215)$$

iar

$$(C_0 - C_x) = \text{const } (\kappa_\infty - \kappa_0) - \text{const } (\kappa_t - \kappa_0) = \text{const } (\kappa_\infty - \kappa_t) \quad (11.216)$$

Valorile  $\kappa$  pot fi calculate din relația

$$\kappa = \varphi / R_x \quad (11.217)$$

unde  $\varphi$  este constanta celulei de rezistență (se calculează din relația

$$\varphi = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} \quad (11.218)$$

determinând în mod experimental  $R_{\text{KCl}}$  la câteva concentrații de KCl, pentru care  $\kappa_{\text{KCl}}$  sunt cunoscute, tabelul 11.14)

Pentru calculul valorilor  $\kappa_0$ ,  $\kappa_t$  și  $\kappa_\infty$ , în ecuația (11.217) se introduce mărimea medie a constantei celulei de rezistență  $R_x^0$ ,  $R_x^t$  sau  $R_x^\infty$ , determinate la timpurile zero,  $t$  și, corespunzător, la sfârșitul reacției\*

Rezistența necunoscută  $R_x$  ( $R_x^t$ ;  $R_x^\infty$ ) se calculează din relația

$$R_x = R_c \frac{l_1}{l_2} \quad (11.219)$$

Tabelul 11.14. Constanta celulei de conductibilitate

Temperatura soluției K  
Rezistența cunoscută  $R_c = \dots \Omega$

Nr	[KCl], mol/l	$\kappa_{\text{KCl}}$ , $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	$l_1$ , mm	$l_2$ , mm	$\frac{l_1}{l_2}$	$R_{\text{KCl}} = R_c \frac{l_1}{l_2}$ $\Omega$	$R_{m, \text{KCl}}$ , $\Omega$	$\varphi = \kappa_{\text{KCl}} R_{m, \text{KCl}}$	$\varphi_m$
1	0.005	0,0007469							
2									
3									
4	0.01	0,00143							
5									
6									
7	0.02	0,002767							
8									
9									

\* Valoarea  $R_x^0$  se determină din graficul  $\lg \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) = f(t)$ . Prin extrapolarea dreptei obținute la  $t=0$  se determină valoarea  $\lg \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right)$ , din care se calculează  $R_x^0$  (figura 11.30)

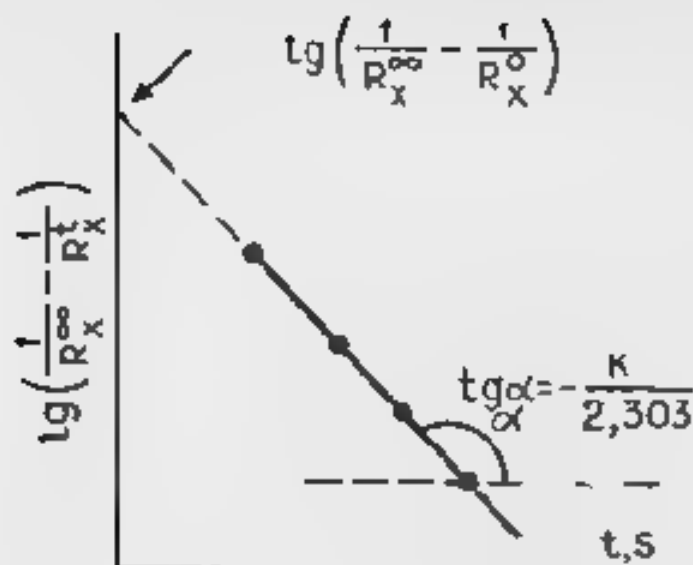


Fig. 11.30 Determinarea grafică a rezistenței  $R_x^0$  și a constantei de viteză

Viteza relativă de reacție se calculează prin expresia

$$v_r = \frac{x_t' - x_t'}{t'' - t'} \quad (11.220)$$

Constanta de viteză

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x} \quad (11.221)$$

sau introducând în (11.22) expresiile (11.215) și (11.216) se obține ecuația

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \left[ \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) / \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) \right], \quad (11.222)$$

care se folosește pentru calculul valorii constantei de viteză.

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație de măsurare a conductibilității electrice (fig. 11.28, 11.29), termostat, anhidridă acetică ( $d=0,773$ ), soluție de KCl (0,02 mol/l)

1. Determinarea constantei celei de rezistență  $\varphi$  Pentru calculul valorii  $\varphi$  (11.218) se determină experimental rezistența soluției de clorură de potasiu  $R_{KCl}$  de diferite concentrații, pentru care sunt cunoscute  $\kappa_{KCl}$  (tabelul 11.14). Determinarea experimentală a rezistenței  $R_x$  (în cazul cercetat  $R_{KCl}$ ) se efectuează în felul următor. Se pune în funcțiune termostatul, (după stabilirea la termometrul de contact a temperaturii necesare) și se controlează stabilitatea regimului de temperatură (oscilațiile de temperatură admise





$$\begin{aligned}
& \frac{\Delta k_m}{k_m} = \frac{\Delta t}{t} + \\
& + \frac{\Delta R(1/R_x^t - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \cdot \frac{1}{(R_x^\infty)^2} + \\
& + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(R_x^0)^2} \cdot \frac{1}{2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} + \\
& + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)(R_x^t)^2} \cdot \frac{1}{2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}}
\end{aligned}
\tag{II.225}$$

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A.1})$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 15. Viteza de reacție

Concentrația soluției de anhidridă acetică este de . mol·l<sup>-1</sup> ( ml de anhidridă acetică în 50 ml de soluție).

Temperatura de reacție este de . K.

Rezistența cunoscută  $R_c = . \Omega$

Constanta celulei de conductibilitate  $\varphi = .$

$t$ , s de la începu- tul reac- ției	$l_1$ , mm	$l_2$ , mm	$R_x^t$ , $\Omega$	$\kappa$ , $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$v_t$ , mol l·s	$v_0$ , mol s	$\frac{\Delta \kappa}{\kappa}$ , %	$\frac{\Delta v}{v}$ , %
---	---------------	---------------	-----------------------	---	-----------------------	---------------------	---------------------------------------	-----------------------------

Se trecează graficul  $\varphi_t = f(t)$



Tabelul 11 16. Constanta de viteză

Concentrația soluției de anhidridă acetică este de      mol l<sup>-1</sup> (      ml de anhidridă acetică în 50 ml de soluție)  
 Temperatura de reacție este de      K,  
 Rezistența cunoscută  $R_x = \dots \Omega$   
 Constanta celulei de conductibilitate,  $\phi = \dots$

$t$ , s de la început reacției	$R_x^t$ , $\Omega$	$\frac{1}{R_x^t}$ , $\Omega^{-1}$	$R_x^0$ , $\Omega$	$\frac{1}{R_x^0}$ , $\Omega^{-1}$	$R_x^\infty$ , $\Omega$	$\frac{1}{R_x^\infty}$ , $\Omega^{-1}$	$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}$	$\lg \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right)$	$\lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	$k_m$ , s <sup>-1</sup>	$k$ , s <sup>-1</sup> prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$ , %
---	-----------------------	--------------------------------------	-----------------------	--------------------------------------	----------------------------	---	--	---	---	---	-------------------------	--	---------------------------------

Se trasează graficul  $t = f(\lg(1/R_x^\infty - 1/R_x^t))$ .

Tabelul 11 17. Ordinul de reacție

Concentrația aldehidelor acetice $C_A$ mol/l	1,5	2	2,5	3	3,5	$n =$
$v_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$						
$k_m$ , s <sup>-1</sup>						$n =$
$\tau$ , s						
$n$ calculat prin metoda lui van't Hoff						$n = \dots$

Se trasează graficul  $\lg v_0 = f(\lg C_A)$ .

Tabelul 11 18 Energia de activare

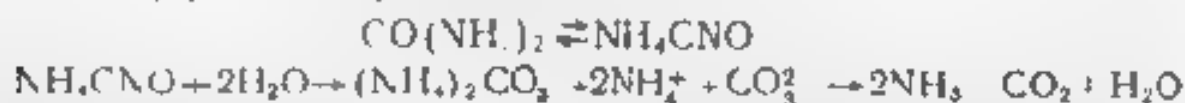
T, K	$\frac{1}{T_1}$	$k_1$ , s <sup>-1</sup>	$\lg k_1$	$T_2$ , K	$\frac{1}{T_2}$	$k_2$ , s <sup>-1</sup>	$\lg k_2$	$T_3$ , K	$\frac{1}{T_3}$	$k_3$ , s <sup>-1</sup>	$\lg k_3$	$E_a$		$\frac{\Delta E_a}{E_a}$ , %
												graf	calc	

Se trasează graficul  $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

## Lucrarea 5

### Studial cinetic al reacției de descompunere a ureei în soluții apoase prin metoda conductibilității electrice

Schematic procesul de descompunere a ureei în mediu apos ( $T \geq 323$  K) poate fi reprezentat astfel:



Amoniu, care se formează în urma izomerizării ureei, se transformă, practic, ireversibil în carbonat. Întrucât carbonatul de amoniu, a societății primilor reacționali de  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{CO}_3^{2-}$ , în decursul reacției este condus la starea electrică. În cazul cercetat conductibilitatea electrică va crește proporțional cu concentrația produsilor. Deci, a determinarea vitezei de reacție poate fi folosită metoda de conductibilitate electrică descrisă în lucrarea 4.

#### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: Instalate de măsurare a conductivității electrice (figurile 11.28, 11.29), termostat, uree, soluție de KCl (0,02 mol/l).

**I. Determinarea constantei celulei de rezistență.** Valoarea  $q$  se determină în același mod ca și în lucrarea 4 (vezi p. 1 pag. 295), iar rezultatele obținute se introduc în tabelul 11.19.

**II. Determinarea vitezei de reacție.** Se pune în funcțiune termostatul (cu ajutorul termometrului de contact se stabilește temperatura de reacție, care poate avea valori de la 318 K până la 328 K și este înlocuită de profesor). Se conectează instalația de măsurare a conductivității electrice (figura 11.28) la sursa de curent. Apoi într-un balon cotat cu volumul de 50 cm<sup>3</sup> se transferă cantitativ 6 g de uree prin adăugare de apă distilată (până la cotă) în prealabil termostată la temperatura de reacție. Se fixează timpul când începe și se termina dizolvarea ureei, iar suma ultimelor valori se consideră timpul de începere a reacției. Se citește celula de rezistență de 2 ori cu soluția de uree obținută, după care celula se clătește cu această soluție (e necesar ca electrozii de platina să se afle la 0,5 cm de nivelul soluției). În continuarea lucrării celula cu soluția de cercetat se introduce în termostat. Apoi se determină  $R_x^1$  (prin modul de lucru folosit la executarea p. 1 al lucrării).

Măsurarea conductivității electrice se începe peste 10–15 min

de la începutul reacției și se efectuează ca și în lucrarea I—4 (vezi p. II pag. 296). În decursul lucrării se execută 3 măsurări peste fiecare 5 min; 5 măsurări peste fiecare 10 min, 3 măsurări peste fiecare 20 min, 3 măsurări peste fiecare 30 min. Deoarece reacția se termină peste un interval de timp destul de îndelungat, valorile  $x_\infty$  și  $R_\infty$  pot fi tabelate.

Rezultatele obținute se introduc în tabelul II 20, iar analiza datelor se efectuează tot așa ca în lucrarea 4 (vezi p. II, pag. 296).

Viteza de reacție la timpul  $t$  ( $v_t$ ) se calculează prin folosirea expresiei (II 220). Viteza inițială de reacție  $v_0$  se determină din graficul  $v_t = f(t)$  prin extrapolarea curbei obținute pentru  $t = 0$  (figura II 31).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 20.

**III. Determinarea constantei de viteză.** Prin modul de lucru descris în p. II se determină  $R_x^t$ ,  $R_x^0$  pentru soluția de uree de o anumită concentrație (1,5 mol/l, 2 mol/l, 2,5 mol/l, 3 mol/l, 3,5 mol/l). În flacon cotat de 50 cm<sup>3</sup> se transferă cantitativ corespunzător 4,5; 6; 7,5; 9; 10,5 g de uree (vezi p. II). Concentrația ureei este numită de profesor. Calculul constantei de viteză se efectuează cu relația (II 222).

Valorile constantelor calculate pentru fiecare interval de timp sunt folosite pentru determinarea constantei medii de viteză, care coincide cu valoarea obținută prin metoda grafică (figura II 30).

Rezultatele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 21.

**IV. Determinarea ordinului de reacție.** Prin modul de lucru descris în p. II se determină viteza de reacție la descompunerea ureei în soluțiile ei de diferite concentrații: 1,5 mol/l, 2 mol/l, 2,5 mol/l; 3 mol/l, 3,5 mol/l. Prin dizolvarea cantităților corespunzătoare de uree se obțin câte 50 ml de soluție.

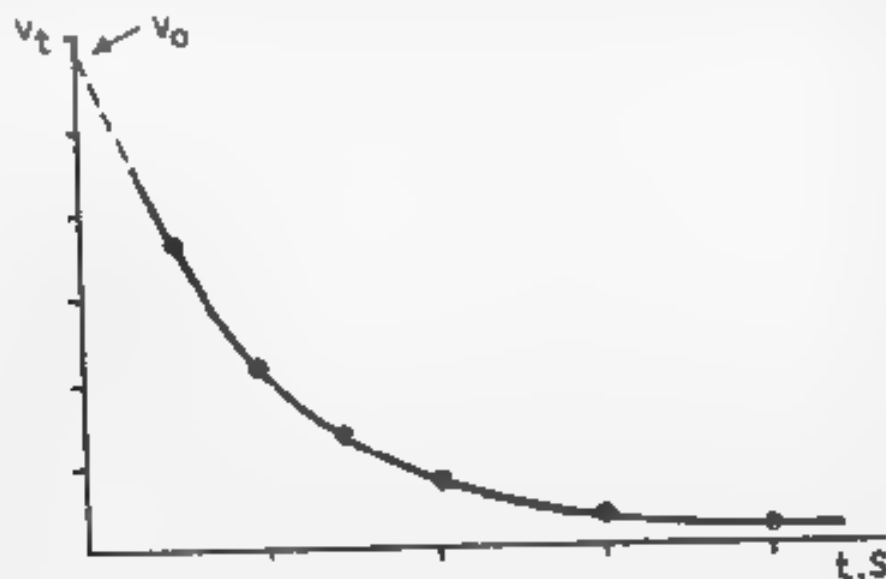


Fig. II.31. Determinarea grafică a vitezei inițiale de reacție  $v_0$ .

Datele experimentale și calculate se folosesc pentru determinarea ordinului de reacție prin metoda grafică (vezi figura II.3), prin metoda lui van't Hoff (II.20) și prin folosirea constantei medii de viteză (tabelul II.2). În ultimul caz mai întâi se determină timpul de înjumătățire  $\tau$  (vezi figura II.4). Rezultatele se introduc în tabelele II.20 și II.22.

V. Determinarea energiei de activare. Prin modul de lucru descris în p. II se determină  $R_x^0$  și  $R_x^t$  pentru una (după indicația profesorului) din următoarele soluții de uree, care conține 4,5 g sau 6 g, 7,5 g, 9 g, 10,5 g de uree în 50 ml de soluție, la trei temperaturi diferite (de la 318 K până la 328 K după indicația profesorului). Datele experimentale obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III).

Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin expresia integrală (II.81). Rezultatele obținute se suprapun.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.21 și II.23.

VI. Evaluarea erorii de măsurare. Se efectuează în mod analog ca în lucrarea A. 4 (vezi pag. 299):

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta R_{\text{KCl}}}{R_{\text{KCl}}} + \frac{\Delta R_x}{R_x}$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta x}{x_2 - x_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

$$\frac{\Delta k_m}{k_m} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A 4})$$

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A 1})$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.19. Constanta celulei de conductibilitate

Temperatura soluției este de K,

Rezistența cunoscută  $R_c = \Omega$ ,

Constanta celulei de conductibilitate (298 K)  $\varphi =$

Nr	KCl, mol/l	$\kappa_{\text{KCl}}$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{cmol}^{-1}$	$R_{\text{KCl}}$ $\Omega$	$\kappa = R_m \cdot \text{KCl} \cdot \varphi$ $\times \kappa_{\text{KCl}}$	$v_m$
1	0,005	0,0007469			
2					
3					
4	0,01	0,001413			
5					
6					
7	0,02	0,002767			
8					
9					

Tabelul 11/20. Viteza de reacție

Concentrația soluției de uree este de      mol/l (      g de uree în 50 ml de soluție).

Temperatura de reacție este de    K,

Rezistența cunoscută  $R_c = \dots \Omega$

$R_x = \dots \Omega$ ,

Constanta celulei de conductibilitate  $\varphi = \dots$

$t$ , s de la începutul reacției	$R_x^t$ , $\Omega$	$\kappa$ , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_t$ , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\sigma_\infty$ , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\frac{\Delta x}{x}$ , %	$\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ , %
----------------------------------	--------------------	---	---	--	--------------------------	------------------------------------

Se prezintă graficul  $\sigma_t = f(t)$

Tabelul 11/21. Constanta de viteză

Concentrația soluției de uree este de      mol/l (      g de uree în 50 ml de soluție),

Temperatura de reacție este de    K,

Rezistența cunoscută  $R_c = \dots \Omega$ ,

Constanta celulei de conductibilitate  $\varphi = \dots$

$t$ , s de la începutul reacției	$R_x^t$ , $\Omega$	$1/R_x^t$ , $\Omega^{-1}$	$R_x^\infty$ , $\Omega$	$\frac{1}{R_x^\infty}$ , $\Omega^{-1}$	$R_x^0$ , $\Omega$	$\frac{1}{R_x^0}$ , $\Omega^{-1}$	$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}$ , $\Omega^{-1}$	$\lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}$	$k = \frac{2,303}{t} \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$ , $\text{s}^{-1}$	$k_m$ , $\text{s}^{-1}$	$k$ , $\text{s}^{-1}$ prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$ , %
----------------------------------	--------------------	---------------------------	-------------------------	--	--------------------	-----------------------------------	--	---	---	-------------------------	---	------------------------------

Se trasează graficul  $t = f\left(\lg \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}\right)$

Tabelul II.22. Ordinul de reacție

Concentrația ureei $C_A$ , mol/l	1,5	2	2,5	3	3,5	$n =$
$v_0$ , $\frac{\text{mol}}{\text{l s}}$						
$k_m$ , s <sup>-1</sup>						$n =$
$\tau$ , s						
$n$ calculat prin metoda lui van't Hoff						$n_{\text{exp}}$

Se trasează graficul  $\lg v_0 = f(\lg C_A)$ .

Tabelul II.23. Energia de activare

$T_1$ , K	$1/T_1$	$\frac{k_2}{k_1}$	$\lg k_1$	$T_2$ , K	$1/T_2$	$\frac{k_2}{k_1}$	$\lg k_2$	$T_3$ , K	$1/T_3$	$\frac{k_3}{k_1}$	$\lg k_3$	$\frac{E_a}{\text{kJ/mol}}$		$\frac{E_a}{E_a}$ %
												graf	calc.	

Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$

## Lucrarea 6

### Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic

Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic decurge conform schemei generale:



și este o reacție ireversibilă de ordinul doi

Viteza de reacție, conform legii de bază a cineticii chimice, va fi:

$$v = k (C_a^0 - C_x) (C_b^0 - C_x) \quad (\text{II.226})$$

iar constanta de viteză:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{C_b^0 - C_a^0} - \ln \frac{C_a^0 (C_b^0 - C_x)}{C_b^0 (C_a^0 - C_x)} \quad (\text{II.227})$$

unde:  $C_b^0$ ,  $C_a^0$  — concentrațiile inițiale de ioni  $\text{OH}^-$  și de acetat de etil;  $C_x$  — concentrația ionilor de acetat egală cu concentrația de acetat de etil sau ioni de  $\text{OH}^-$  transformați către timpul  $t$ ,  $(C_a^0 - C_x)$  — concentrația acetatului de etil nereacționată la timpul  $t$ ,  $(C_b^0 - C_x)$  — concentrația ionilor  $\text{OH}^-$  (bazei) la timpul  $t$ .

Deoarece în decursul reacției concentrația bazei se micșorează, în scopul efectuării studiului cinetic se va urmări variația concentrației acestui reactant în timp prin titrarea bazei nereacționate (poate fi folosită și metoda conductibilității electrice)\*.

Pentru a calcula viteza de reacție, constanta de viteză, ordinul de reacție și energia de activare, e necesar a determina experimental cantitatea de substanță a reactanților transformată în timp. Concentrația ionilor  $\text{OH}^-$  la timpul  $t$  (egală cu concentrația acetatului de etil transformat, deoarece la saponificarea 1 mol. de acetat de etil se consumă 1 mol de bază) se poate determina prin titrare cu acid clorhidric de concentrație cunoscută ( $[\text{HCl}] = C_{\text{HCl}}$  mol/l).

Însemnând prin  $V_0$ ,  $V_t$  și  $V_\infty$  valorile volumului de acid clorhidric consumat la neutralizarea bazei în probe de același volum  $V$  (20 ml) inițial la timpul  $t$  și la sfârșitul reacției, se poate scrie:

$$C_b^0 = V_0 C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.228})$$

$$C_a^0 = (V_0 - V_\infty) C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.229})$$

$$(C_b^0 - C_a^0) = V_\infty C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.230})$$

$$(C_b^0 - C_x) = V_t C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.231})$$

$$C_x = (V_0 - V_t) C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.232})$$

$$(C_a^0 - C_x) = (V_t - V_\infty) C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.233})$$

Introducând (II.228) — (II.233) în (II.227), se obține:

$$k = \frac{2,303}{t} \frac{V}{V_\infty C_{\text{HCl}}} \lg \frac{V_t(V_0 - V_\infty)}{V_0(V_t - V_\infty)} \quad (\text{II.234})$$

iar pentru viteza de reacție:

$$v = \frac{dC_a}{dt} = - \frac{dC_b}{dt} = \frac{C_b - C_b'}{t'' - t'} \quad (\text{II.235})$$

sau

$$v = \frac{(V_t' - V_t'') C_{\text{HCl}}/V}{t'' - t'} \quad (\text{II.236})$$

\* Praktikum po fiziceskol himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975. S. 215.

Când  $C_a^0 = C_b^0$ ,

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_x}{C_b^0(C_b^0 - C_x)} \quad (11.237)$$

sau

$$k = \frac{1}{t} \frac{(V_0 - V_t)V}{V_0 V_t C_{HCl}} \quad (11.238)$$

În acest caz, timpul de înjumătățire

$$\tau = \frac{1}{kC_b^0} = \frac{1}{kC_a^0} = \frac{V}{kV_0 C_{HCl}} \quad (11.239)$$

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț, cronometru, soluție de NaOH (0,04 mol/l) titrată, soluție de acetat de etil (0,015 mol/l, 0,02 mol/l, 0,025 mol/l, 0,03 mol/l), soluție de acid clorhidric titrată (0,05 mol/l), fenolftaleină, baie de apă, răcitor tubular cu apă, vas de reacție (de regulă un flacon de 500 cm<sup>3</sup>), biuretă gradată, 18 baloane conice de 100 cm<sup>3</sup>, un balon cu fund plat de 150 cm<sup>3</sup>, un balon cotat de 250 cm<sup>3</sup>, pipetă cu gradații, tub cu clorură de var.

1. **Determinarea vitezei de reacție.** 1. În balonul cotat de 250 cm<sup>3</sup> și flaconul de 500 cm<sup>3</sup> se introduc corespunzător câte 200 ml soluție de acetat de etil (0,02 mol/l) și, respectiv, hidroxid de sodiu (0,04 mol/l). Apoi se astupă cu dopuri de cauciuc, se introduc în termostaț și se termostatează timp de 25 min (temperatura de la 298 K până la 308 K, este numită de profesor).

2. Pentru calcularea vitezei de reacție (sau a constantei de viteză) prin titrare cu acid clorhidric se determină mai întâi  $V_t$ . Deoarece în decursul titrării amestecului de reacție procesul de saponificare continuă, valoarea exactă  $V_t$  nu poate fi determinată. În acest caz se folosește o metodă de oprire a reacției în probele supuse analizei chimice. Una din astfel de metode, convenabile pentru procesul cercetat, constă în neutralizarea bazei nereacționate, turnând proba de reacție peste acid clorhidric, concentrația cărui este suficientă pentru a neutraliza cantitatea de bază nereacționată. Apoi se adaugă câteva picături de fenolftaleină și se titrează excesul de acid cu aceeași soluție de hidroxid de sodiu (0,04 mol/l), care se folosește în reacție (se folosește metoda de titrare inversă). Admitem, că proba supusă analizei se introduce în balonul care conține acid clorhidric cu un volum  $V_{HCl}$  ml, iar la titrarea inversă s-au consumat  $V_{t,b}$  ml de bază. Atunci

$$V_t = V_{HCl} - V_{t,b} \frac{C_b^0}{C_{HCl}} \quad (11.240)$$



unde:  $C_b^0$  și  $C_{HCl}$  sunt concentrațiile inițiale de bază și acid (în cazul cercetat  $C_b^0 = 0,04$  mol/l, iar  $C_{HCl} = 0,05$  mol/l)

Tot așa se determină și  $V_\infty$ :

$$V_\infty = V_{HCl} - V_{\infty, b} \frac{C_b^0}{C_{HCl}} \quad (II\ 241)$$

3 În timpul termostatării se efectuează următoarele operații:

— în trei baloane conice de 100 cm<sup>3</sup> se introduc câte 10 ml soluție de acid clorhidric titrată (0,05 mol/l);

— în biureta gradată se introduce aceeași soluție de NaOH (0,04 mol/l), care se folosește pentru reacție și se astupă cu tubul cu clorură de var;

se titrează 10 ml soluție de HCl cu soluția de NaOH în prezența fenolftaleinei până apare culoarea violetă, care nu dispare în timp de 30 s.

Apoi se determină volumul constant de soluție de NaOH ( $V_{m, b}$ ) la titrarea acidului clorhidric, din care se scad 10 ml (volumul probei de analizat 20 ml la începutul reacției, conține 10 ml de NaOH). Ca rezultat, se obține volumul titrantului  $V_{0, b}$ , care corespunde timpului de începere a reacției  $t=0$ . Deci expresia (II 240), când  $t=0$ , se prezintă sub forma:

$$V_0 = V_{HCl} - V_{0, b} \frac{C_b^0}{C_{HCl}} \quad (II\ 242)$$

4 În continuare, în 14 baloane conice de 100 cm<sup>3</sup> se introduc 10 ml soluție de acid clorhidric (0,05 mol/l), măsurat cu o pipetă gradată

5 După termostatare se realizează amestecul de reacție prin amestecul în flaconul de 500 cm<sup>3</sup> cu soluția de NaOH cu soluția de acetat de etil. Momentul amestecării se consideră începutul reacției chimice  $t_0$ , se pune în funcțiune cronometrul.

6 Din vasul de reacție se iau 7 probe (câte două paralel) de câte 20 ml fiecare (cu pipeta gradată) după 5, 10; 20; 40; 60; 80; 100 min de la începutul reacției. Fiecare probă se introduce în balonul conic cu acid clorhidric și se supune analizei chimice (se determină valoarea medie  $V_{t, b}$ , iar prin expresia (II 240) se calculează valoarea medie  $V_t$ ).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (tabelul II 24).

Pentru determinarea vitezei de reacție se folosește ecuația (II 236).

Din graficul  $v=f(t)$ , prin extrapolarea curbei obținute se determină valoarea vitezei inițiale  $v_0$  (vezi figura II.31).

Soluția rămasă în vasul de reacție se folosește pentru determinarea valorii  $V_\infty$ , necesară pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III).

**II. Determinarea ordinului parțial și global de reacție.** Prin mo-

dul descris în p. I se determină viteza inițială de reacție pentru următoarele concentrații ale reactanților (temperatura este numită de profesor).

Acetatul de etil, mol/l	Hidroxidul de potasiu, mol/l
0,015	0,040
0,020	0,040
0,025	0,040
0,020	0,030
0,020	0,025

Ordinele parțiale  $n_1$  și  $n_2$  de reacție se determină prin metoda grafică (vezi figura II.2) și se calculează prin metoda lui Van Hoff (II.20), iar ordinul global  $n = n_1 + n_2$ .

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (vezi tabelele II.24 și II.25).

**III. Determinarea constantei de viteză.** Pentru calcularea constantei de viteză se folosesc datele experimentale și calculate în p. I (sau p. II), determinând în prealabil și valoarea  $V_\infty$  (vezi (II.24)). Valoarea  $V_\infty$  se află în mod experimental în felul următor. Din vasul de reacție (se folosește amestecul de reacție rămas după efectuarea părții I sau a părții II ale lucrării) se iau 50 ml de amestec de reacție, se introduce într-un balon cu fundul plat (150 cm<sup>3</sup>), care se unește cu un racitor tubular cu apă. Apoi soluția se încălzește 10-60 min la 323-333 K (se folosește baia de apă) pentru a se produce saponificarea totală a acetatului de etil (fără încălzire reacția se termină după 20-24 ore\*). După răcirea acestei soluții, cu pipeta gradată se iau 2 probe de câte 20 ml fiecare și se introduce în baloane conice separate, care conțin 10 ml de HCl (0,05 mol/l). Se adaugă câteva picături de fenolftaleină în fiecare balon și se titrează excesul de acid cu soluție de hidroxid de sodiu (0,04 mol/l). Valoarea medie se folosește pentru calculul lui  $V_\infty$  (vezi (II.24)).

Constanta de viteză se calculează prin expresia (II.234) și prin metoda grafică (vezi figura II.5).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (tabelele II.24 și II.26).

**IV. Determinarea constantei de viteză și a timpului de înjumătățire (când concentrațiile inițiale ale esterului și hidroxidului sunt egale).** Prin metoda descrisă în p. I se determină  $k_0$  și  $V_\infty$  pentru unul din următoarele variante de concentrații de acetat de etil și hidroxid de sodiu: a) 0,020 mol/l, b) 0,025 mol/l, c) 0,030 mol/l. Datele experimentale obținute se folosesc pentru determinarea con-

\* Pentru economisirea timpului, proba se pune la încălzit imediat după începutul reacției.

stantei de viteză la timpul  $t$  — (II.238) — constantei medii  $k_m$  (constanta se determină și prin metoda grafică, iar datele se compară) și a timpului de înmălătire (vezi II.239).

Rezultatele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.27).

**V. Determinarea energiei de activare** Prin metodele descrise în p. I și III se determină constantele de viteză la trei temperaturi numite de profesor (de la 293 K până la 308 K).

Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin metoda de calcul (vezi (II.81)), iar rezultatele se compară.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.28).

## VI. Evaluarea erorilor de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta C_h}{C_b'' \cdot C_b'} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (\text{II.243})$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} = & \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta V}{V_0} + \frac{\Delta V}{V_\infty} + \frac{\Delta V}{V_t \cdot 2,3 \lg V_t} + \frac{\Delta V}{V_0 \cdot 2,3 \lg V_0} + \\ & + \frac{2\Delta V}{(V_1 - V_\infty) \cdot 2,3 \lg (V_0 - V_\infty)} + \frac{2\Delta V}{(V_t - V_\infty) \cdot 2,3 \lg (V_t - V_\infty)} \end{aligned} \quad (\text{II.244})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A 1})$$

## Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.24. Viteza de reacție

$T =$  K,

ml de NaOH cu concentrația  $C_b^0$  de ... mol/l,

ml de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  cu concentrația  $C_a^0$  de ... mol/l;

Concentrația HCl  $C_{\text{HCl}}$  este de ... mol/l,

Volumul de HCl  $V_{\text{HCl}}$  este de ... ml,

Volumul probei de reacție  $V$  este de ... ml

$t, s$ de la începutul reacției	$V_m, b, ml$	$V_0, b, ml$	$V_t, b, ml$	$V_{t'}, ml$	$v, mol/l \cdot s$	$v_0, mol/l \cdot s$	$\frac{\Delta v_0}{v_0} \cdot \%$
---------------------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------------	----------------------	-----------------------------------

Se trasează graficul  $v=f(t)$

Tabelul II 25. Ordinul de reacție

$C_a^0$		$n =$
$\lg C_a^0$		
$v_0$		
$\lg v_0$		
$n$ calculat prin metoda lui van't Hoff		$n_m =$
$C_b^0$		$n =$
$\lg C_b^0$		
$v_0$		
$\lg v_0$		
$n$ calculat prin metoda lui van't Hoff		$n_m =$

Ordinul global de reacție  $n_g =$

Se trasează graficele  $\lg v_0 = f(\lg C_a^0)$ ;  $\lg v_0 = f(\lg C_b^0)$

**Tabelul 11.26. Constanta de viteză**

$T = \dots$  K;

ml de NaOH cu concentrația  $C_N^0$  de mol/l,

ml de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  cu concentrația  $C_N^0$  de mol/l.

Concentrația HCl  $C_{\text{HCl}}$  este de ... mol/l,

Volumul de HCl  $V_{\text{HCl}}$  este de ml,

Volumul probei de reacție  $V$  este de ml

$t$ , s de la începutul reacției	$V_m$ , ml	$V_0$ , ml	$V_{t_1}$ , ml	$t_1$ , s	$V$ , ml	$V_{\text{HCl}}$ , ml	$V_1 - V_{\text{HCl}}$ , ml	$V_2 - V_{\text{HCl}}$ , ml	$\lg \frac{V_1(V_2 - V_{\text{HCl}})}{V_2(V_1 - V_{\text{HCl}})}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_1(V_2 - V_{\text{HCl}})}{V_2(V_1 - V_{\text{HCl}})}$	$k_m = 1,9 - k$ l/mol·s	$k$ prin metoda grafică	$\Delta k$ %
---	------------	------------	----------------	-----------	----------	-----------------------	-----------------------------	-----------------------------	---	---	----------------------------	----------------------------	-----------------

Se trasează graficul  $t - \lg \left( \frac{V_1 - V_{\text{HCl}}}{V_2 - V_{\text{HCl}}} \right)$ .

**Tabelul 11.27. Timpul de înjumătățire**

$T = \dots$  K;

ml de NaOH cu concentrația  $C_N^0$  de mol/l;

ml de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  cu concentrația  $C_N^0$  de mol/l

Concentrația HCl  $C_{\text{HCl}}$  este de ... mol/l,

Volumul de HCl  $V_{\text{HCl}}$  este de ml,

Volumul probei de reacție  $V$  este de ml

$t$ , s de la începutul reacției	$V_m$ , ml	$V_0$ , ml	$V_{t_1}$ , ml	$t_1$ , s	$V_2$ , ml	$V_2 - V_{t_1}$ , ml	$k_m = \frac{1}{t} \lg \frac{V_2 - V_{t_1}}{V_0 - V_{t_1}} \cdot C_{\text{HCl}}$	$k_m$ calc graf	$k_m = \frac{1}{t_1} \lg \frac{1}{C_N^0}$	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$ , %
---	------------	------------	----------------	-----------	------------	----------------------	--	-----------------------	---	------------------------------

Se trasează graficul  $t - \lg \left( \frac{1}{V_t} \right)$ .

**Tabelul II 28. Energia de activare**  
(prin folosirea datelor experimentale și calcule prezentate în tabelul II 26)

Temperatura de lucru, K	$T$	$E =$ (prin metoda grafică)	$\frac{\Delta E}{E} \cdot 100$
	$1/T$		
Constanta de viteză	$k$		
	$\lg k$		
$E = \frac{R T T_2}{T_2 - T_1} \cdot 2,303 \lg \frac{k_2}{k_1}$	$k_{T_1}$	$k_{T_2}$	$E_a =$
	$k_{T_2}$	$k_{T_1}$	
	$k_{T_1} / k_{T_2}$		

Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$   
 $k_2$  și  $k_1$  sunt constantele de viteză corespunzătoare temperaturilor  $T_2$  și  $T_1$ .

## B. Cinetica reacțiilor în lanț și fotochimice

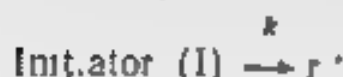
### Lucrarea I

#### Oxidarea izopropilbenzenului în fază lichidă

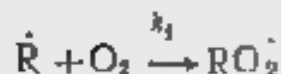
Scopul lucrării: determinarea vitezei de inițiere  $V_i$  a procesului, vitezei de propagare a lanțului, stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația inițiatorului (azobuzobutironitril sau peroxid de benzoil), demonstrarea prin folosirea metodei inhibitorilor  $\alpha$ -naftilaminei — inhibitor de oxidare), că procesul examinat decurge ca o reacție în lanț liniar, determinarea lungimii lanțului.

Izopropilbenzenul (cumenul) —  $(CH_3)_2CHC_6H_5$  (RH) se oxidează în fază lichidă în prezența oxigenului molecular începând cu temperaturi comparativ joase (323—333 K). Acest proces decurge ca o reacție în lanț liniar, schema căruia poate fi prezentată sub forma:

Inițierea:



Propagarea:

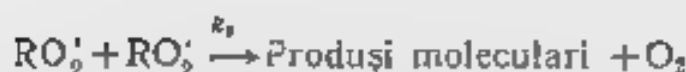


Schema (II 14)

Autoinițierea:



Intreruperea:



Când  $k_1 [\text{I}] > k_3 [\text{ROOH}]$ , reacția decurge ca o reacție în lanț liniar. În lanț liniar decurge reacția și la temperaturi mici 303—343 K deoarece hidroxidul ROOH la asemenea temperaturi nu se descompune și deci nu are loc autoinițierea.



Astfel se poate conchide ca produsul principal de reacție la temperaturi comparativ mici este hidroperoxidul ROOH— $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ , care se folosește în industrie la obținerea fenolului și acetonei. La temperaturi ridicate (mai mari de 353 K) are loc descompunerea hidroperoxidului ROOH și procesul decurge ca o reacție cu lanț ramificat.

Viteza de inițiere poate fi determinată prin expresia

$$V_i = \frac{\Delta I}{\Delta t} \quad (\text{II 245})$$

unde  $\Delta I$  reprezintă variația concentrației azodioxidului controlat sau peroxidului de benzoil, mol/l (se determina prin metoda spectrofotometrică) în intervalul de timp  $\Delta t$  s. Deoarece

$$v_i = k_i [\text{I}] \quad (\text{II 246})$$

$$k_i = \frac{v_i}{[\text{I}]} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{II 247})$$

unde  $k_1$  este constanta de viteză a reacției de descompunere a inițiatorului (reacție de ordinul unu).

Viteza reacției de propagare pentru cazul cercetat va fi

$$v = k_2 [\text{RH}] \sqrt{\frac{v_i}{k_3}} \quad (\text{II.248})$$

La 323 K  $k_2 = 0,31 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ , iar  $k_3 = 2,8 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ . La 338 K  $k_2 = 0,56 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ , iar  $k_3 = 3,3 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ . Deci expresia (II.248) poate fi folosită la determinarea vitezei de reacție la temperaturile 323 K și 338 K, pentru care sunt cunoscute constantele  $k_2$  și  $k_3$ .

Viteza relativă de reacție poate fi calculată prin expresia

$$v = \frac{\Delta [\text{ROOH}]}{\Delta t} \quad (\text{II.249})$$

unde  $\Delta [\text{ROOH}]$  reprezintă variația concentrației peroxidului de izopropilbenzen, mol/l (determinat prin una din metodele descrise mai jos), în intervalul de timp  $\Delta t$ , s, în decursul reacției.

Viteza de inițiere poate fi determinată prin metoda cu inhibitori:

$$v_i = f \frac{[\text{Ih}]}{t_i} \quad (\text{II.250})$$

unde  $[\text{Ih}]$  concentrația inhibitorului;  $t_i$  — timpul de frânare a reacției (se determină prin metoda grafică),  $f$  — numărul de radicali care interacționează cu o moleculă de inhibitor, în cazul cercetat  $f=2$ . Raportul

$$\frac{v}{v_i} = f \quad (\text{II.251})$$

constituie valoarea lungimii lanțului.

### **Modul de lucru**

Utilajul și reactivii: instalația pentru studierea proceselor de oxidare cu oxigen molecular a substanțelor organice în fază lichidă (figura II.32), fotocolorimetru, izopropilbenzen,  $\alpha$ -naf-tlamină, azodizobutironitril, recipient cu oxigen, acid acetic glacial, soluții de KI sau NaI (2 mol.), soluție de amidon proaspăt pregătită,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (6n), sarea Mohr, alcool metilic.

### **Metode de determinare a peroxidului de izopropilbenzen**

A Una din metodele de determinare a peroxidului de izopropilbenzen este în baza reacției:



Această reacție decurge stoechiometric. La reacție se folosesc soluții acide de KI sau NaI. Reacția are loc în acid glacial, în atmosferă de gaz inert ( $\text{N}_2$  sau  $\text{CO}_2$ ). Pentru determinarea  $[\text{ROOH}]$



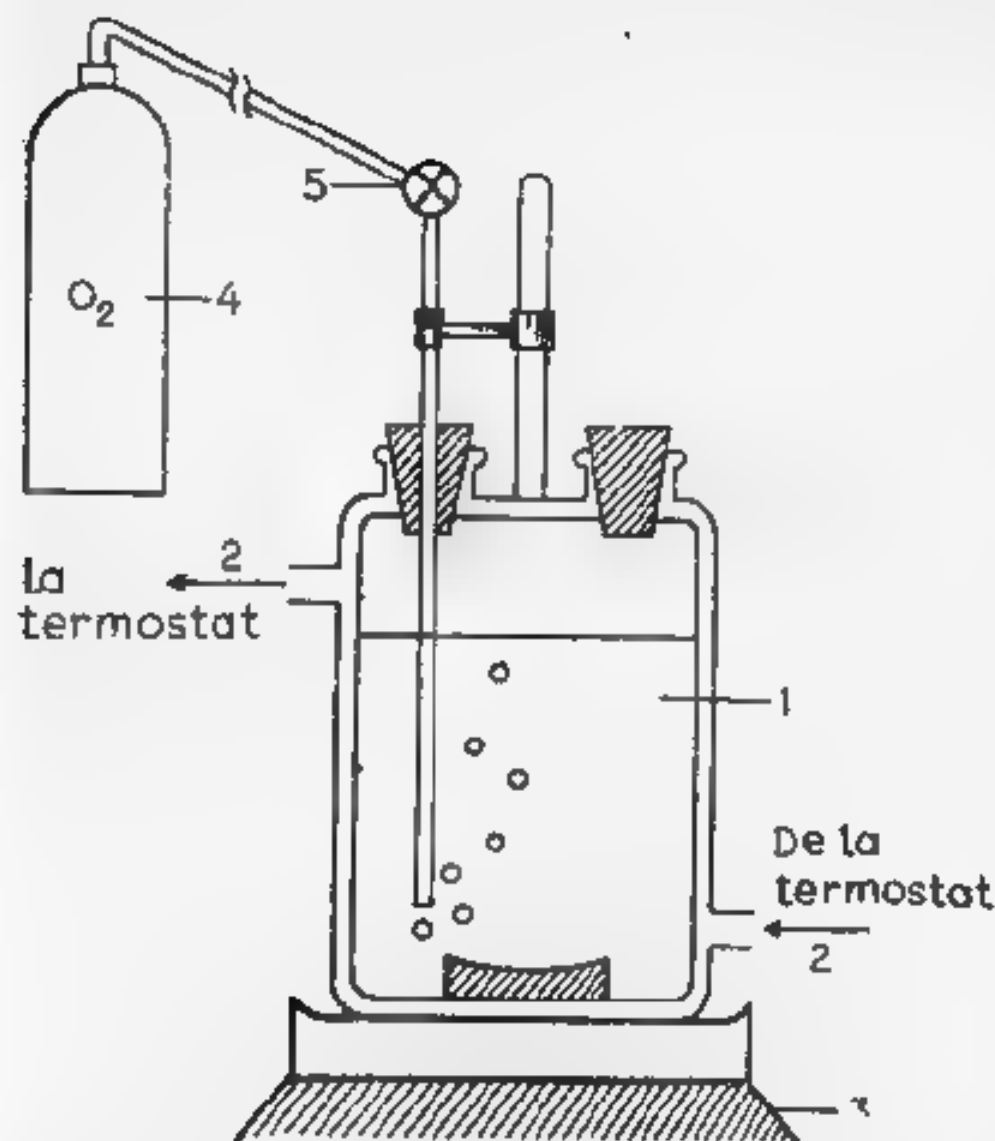


Fig. 11.32 Schema instalației pentru studierea proceselor de oxidare cu oxigen în fază lichidă: 1—vas de reacție; 2—termostaț; 3—agitat magnetic; 4—recipient de oxigen; 5—robinet cu două căi

Într-un balon conic de 50 cm<sup>3</sup> se introduc 20 ml de acid acetic glaciat, 10 ml soluție de KI sau NaI (concentrația soluției inițiale de KI trebuie să fie de 2 ori mai mare decât concentrația izopropilbenzenului în mediul de reacție) și câteva picături de amidon. Prin acest amestec se barbotează N<sub>2</sub>. Proba de 2 ml din mediul de reacție luată cu pipeta gradată se introduce în acest balon. Peste 2—3 min prin metoda spectrofotometrică se determină densitatea optică a soluției, iar cu ajutorul graficului de calibrare se determină concentrația iodului, în baza căreia se calculează concentrația hidroperoxidului ROOH.

Ca altă metodă, care se folosește la determinarea hidroperoxidului de izopropilbenzen, are la bază reacția hidroperoxidului cu ioni de Fe<sup>2+</sup>. Ca rezultat se obțin ioni de Fe<sup>3+</sup>, care se determină prin reacția cu NH<sub>4</sub>SCN prin metoda spectrofotometrică. Pentru determinarea ROOH, 5 ml de soluție din mediul de



**III. Determinarea vitezei de inițiere și a lungimii lanțului.** Prin modul descris în p. I se determină dependența  $[ROOH] = f(t)$  în absența și prezența a două concentrații de  $\alpha$ -naftilamină (de la  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l până la  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, sunt numite de profesor). Aceste experiențe, de asemenea, se recomandă a se efectua paralel cu intervalul de 5 min)  $\alpha$ -Naftilamina se introduce în mediul de reacție în cantitatea de 0,1–0,5 ml (cantitatea de  $\alpha$ -naftilamina necesară pentru introducerea în mediul de reacție se calculează pornind de la concentrația soluției inițiale de  $\alpha$ -naftilamină, egală cu  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l), până la adăosul inițiatorului. Volumul total al amestecului de reacție este de 25 cm<sup>3</sup>. Rezultatele obținute —  $[ROOH] = f(t)$  — se prezintă grafic. În baza graficelor obținute se determină timpul de frânare (perioada de inducție  $t_i$ , iar viteza de inițiere se calculează prin expresia (II 250). Apoi se determină viteza de inițiere medie și prin expresia (II 251) se calculează lungimea lanțului. Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II 29 și II 31. Când în cantitate de inițiator se folosește azodizobutironitrilul, viteza de inițiere obținută la 323 K poate fi comparată cu cea calculată prin expresia (II 246), deoarece din literatură se cunoaște că:

$$k_i = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ (323 K)}$$

#### IV. Evaluarea erorilor de măsurare.

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{2 \Delta h}{h_2 - h_1} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II } 252)$$

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta t_i}{t_i} \quad (\text{II } 253)$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2 \Delta [ROOH]}{[ROOH]_2 - [ROOH]_1} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II } 254)$$

#### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 29. Viteza de reacție

ml de izopropilbenzen;	
ml de inițiator,	
T =      K.	
t, min	
[ROOH], mol/l	
v <sub>i</sub> , mol/l s	v <sub>m</sub> =

Se trasează graficul  $[ROOH] = f(t)$

Tabelul 11.30. Dependența vitezei de reacție de [I]

T = ... K ml de izopropil benzen,	
[I], mol/l	
$v_m$ , mol/l s	
Se trasează graficul $v_m = f(I)$	

Tabelul 11.31. Viteza de inițiere

T = ... K	
[ $\alpha$ -naftilamină] mol/l	
$t_i$ , s	
$v_i$ , mol/l s	
Se trasează graficele $[ROOH] = f(t)$ , $t_i = f[\alpha\text{-naftilamină}]$ .	

## Lucrarea 2

### Mecanismul și cinetica descompunerii fotochimice a peroxidului de hidrogen

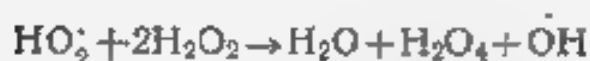
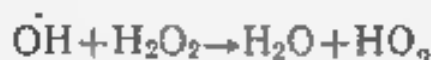
Scopul lucrării: obținerea datelor experimentale privind descompunerea  $H_2O_2$  ca o reacție fotochimică, formarea în decursul reacției a radicalilor OH, realizarea procesului ca o reacție în lanț ramificat. Determinarea vitezei de reacție și constanteor empirice  $A$  și  $\varphi$ .

Mecanismul reacției de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen se redă prin următoarea schemă

Inițierea:



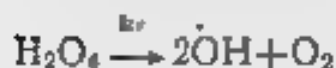
Propagarea:



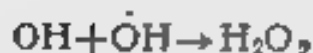


Schema (II 15)

Ramificarea:



Înteruperea:



Deci, acest proces decurge ca o reacție în lanț ramificat, în decursul căreia se formează radicalii OH și HO<sub>2</sub>. Ramificarea lanțului are loc sub acțiunea luminii (ramificare fotochimică). Cinetica respectivă se descrie prin ecuația:

$$v = A e^{\varphi t} \quad (\text{II.255})$$

sau

$$\ln v = \ln A + \varphi t \quad (\text{II.256})$$

unde:  $v$  — viteza de reacție;  $\varphi$  — factorul de ramificare;  $A$  — coeficientul empiric ( $A = \frac{v_i}{\varphi}$ , unde  $v_i$  este viteza de inițiere a reacției).

În decursul reacției studiate unul din produși este O<sub>2</sub> și deci pentru studiul cinetic al descompunerii fotochimice a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poate fi aplicată metoda volumetrică (în acest scop poate fi folosită și metoda de titrimetrie prin determinarea concentrației H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în timpul reacției).

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii însăși au pentru studiul cinetic al descompunerii fotochimice a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prin metoda volumetrică (figura II 33), CFC 2 (figura II 25), cronometru, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20-30%)\*, paranitrozodimetilanilină (sau alt acceptor specific de radicali OH).

1. Determinarea vitezei de reacție de descompunere a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la întuneric sub acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete. În balonul de cuarț 4 (figura II 33) se introduc 30 ml de soluție de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20-30%) și se efectuează, succesiv sau paralel (dacă se ia al treilea instalații), trei experiențe, stabilind volumul de gaz degajat în timpul de reacție (reacția se întrerupe după 30 min). Prima experiență se efectuează la întuneric (balonul de cuarț se izolează de lumină), a doua sub acțiunea luminii de zi, iar a treia sub acțiunea razelor ultraviolete (se pune în funcțiune lampa 2, figura II 33). În toate trei experiențe modul de lucru este aceași. Balonul

\* Se folosește peroxidul de hidrogen purificat prin distilare *in vacuo* (pentru înlăturarea inhibitorilor care se găsesc în soluția de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tehnică)

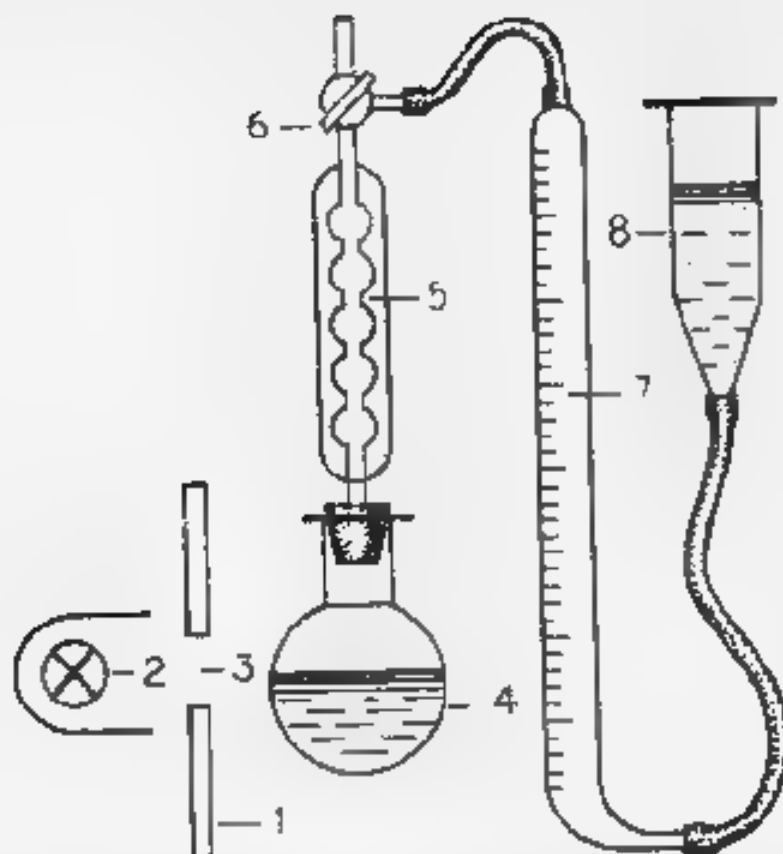


Fig. 1133 Schema instalației pentru studierea cineticii de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică. 1 — scut de protecție, 2 — strop de mercur, 3 — fană, 4 — balon de cuarț cu volum de 50–100 cm<sup>3</sup>, 5 — răcitor, 6 — robinet cu două căi, 7 — biureta gradată, 8 — vas comunicant

de cuarț 4 se leagă cu răcitorul 5, se deschide robinetul cu două cai 6 ca nivelul lichidului în biureta gradată 7 să se stabilizească cu ajutorul vasului comunicant 8 la zero. Apoi robinetul 6 se închide și se pun în funcțiune răcitorul și cronometrul (când reacția are loc sub acțiunea razelor ultraviolete, cronometrul și lampa se pun în funcțiune în același timp). Măsurarea volumului de gaz se execută la fiecare 20 min de la începerea reacției (când reacția are loc la întuneric), la fiecare 10 min (când reacția se efectuează sub acțiunea luminii de zi) și la fiecare 2 min (când reacția se execută sub acțiunea razelor ultraviolete). La măsurarea volumului de gaz se echilibrează nivelul lichidului din biureta gradată 7 și vasul comunicant 8.

Rezultatele obținute se introduc în tabelul 1132. În baza acestor date se calculează viteza relativă de reacție la diferite momente de timp  $v_t^{O_2}$ :

$$v_t^{O_2} = \frac{V_{t_2}}{t_2} - \frac{V_{t_1}}{t_1} \quad (11.257)$$

unde  $V_{t_2}$  și  $V_{t_1}$  sunt volumele de gaz corespunzătoare timpurilor  $t_2$  și  $t_1$ .

Căzând valorile  $v_i^0$  obținute pentru același inter. 1.1.3. în cele trei cazuri studiate (descompunerea  $H_2O_2$  la întărire, sub acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete) se stabilește acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete asupra procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen.

**II. Detectarea formării de radicali OH în decursul reacției și stabilirea mecanismului procesului de descompunere fotochimică a  $H_2O_2$ . A. Influența parantrozodimetilaniline (acceptor de radicali OH) la descompunerea fotochimică a  $H_2O_2$ .** Asemănător modului descris în p. I se efectuează reacția de descompunere fotochimică a  $H_2O_2$  sub acțiunea razelor ultraviolete. Pentru se execută, prin același mod, reacția până la începutul careia în balonul de cuarț cu peroxid de hidrogen se adaugă pndma (concentrația în soluție este de  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) de parantrozodimetilanilină (pnoma).

Rezultatele obținute se trec în tabelul 11.33a și se trasează graficul  $V_i = f(t)$ . Ce concluzii se desprind în baza acestor date? Se calculează viteza de inițiere a reacției fotochimice de descompunere a peroxidului

$$v_i^0 = f \frac{[In]}{t_i} \quad (11.258)$$

unde  $[In]$  — concentrația inițială a pndma,  $t_i$  — perioada de inducție. Valoarea coeficientului  $f$  poate fi considerată egală cu 2.

**B. Determinarea vitezei de transformare de pndma și a concentrației relative de radicali OH.** Prin modul descris în p. II A se efectuează reacția de descompunere fotochimică a  $H_2O_2$  în prezența pndma introdusă în mediul de reacție:

- a) până la începutul reacției (prima experiență);
- b) peste 10 min după începutul reacției (a doua experiență);
- c) peste 20 min după începutul reacției (a treia experiență).

Schimbul densității optice a soluției este cauzat de transformarea în decursul reacției a pndma ca rezultat al interacțiunii cu radicali OH, care se obțin în mediul reacției (pnoma este acceptor specific de radicali OH).

Cantitatea de pndma transformată în 2 min în decursul reacției se stabilește prin metoda spectrofotometrică ( $\lambda_{max} = 440$  nm,  $\epsilon_{440} = 3,42 \cdot 10^4$  mol/l·cm), vezi metoda descrisă în lucrarea A. I (în cazul cercetat poate fi folosit fotocolorimetrul CFC 2).

Datele experimentale se introduc în tabelul 11.33b și în baza lor se determină.

- a) viteza de transformare de pndma.

$$v_{pndma} = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon_{440} l} \quad (11.259)$$

unde:  $\Delta A$  — schimbul densității optice a soluției în intervalul de timp  $\Delta t$ ,  $\epsilon_{440}$  — coeficientul de extincție;  $l$  — grosimea cuvei.

- b) concentrația relativă de radicali OH

$$[\dot{\text{O}}\text{H}] = \frac{V_{\text{pdma}}}{k_{\text{OH}+\text{pdma}} [\text{pdma}]} \quad (\text{II.260})$$

unde,  $k_{\text{OH}+\text{pdma}} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ .  $[\text{pdma}]$  concentrația pdma în mediul de reacție.

Datele se introduc în tabelul II.33 b

În baza rezultatelor obținute se fac aprecieri asupra mecanismului de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen

**III. Determinarea vitezei de reacție și a constantelor  $A$  și  $\varphi$ .** Prin modul descris în p. I se efectuează reacția de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen. Datele experimentale se prezintă în tabelul II.34. În baza acestor date se trasează graficul  $V=f(t)$  și se calculează viteza de reacție  $v_t^{\text{O}_2}$  la diferite intervale de timp prin expresia (II.257), luând de fiecare dată intervalul de timp  $t_2-t_1$  egal cu 2 min. Dependența vitezei de reacție de timp este redată de expresia (II.255). Urmărind dependența  $\lg v_t^{\text{O}_2} = f(t)$  — (II.256) — prin metoda grafică (folosind valorile  $v_t^{\text{O}_2}$  obținute începând cu timpul când reacția evident decurge ca o reacție în lanț ramificată), se determină valorile  $\varphi$  și  $\lg A$ . Factorul de ramificare  $\varphi$  se calculează din expresia  $\varphi = \lg \alpha$ , unde  $\alpha$  este unghiul dreptei obținute (figura II.34) cu axa, care indică timpul. Valoarea  $\lg A$  este egală cu  $\lg v_t^{\text{O}_2}$  când  $t=0$  (se determină în baza figurii II.34) ca segmentul delimitat prin intersecția dreptei obținute cu axa  $\lg v_t^{\text{O}_2}$ , când  $t=0$ ).

Calculul vitezei de inițiere se efectuează folosind expresia

$$v_i = A \varphi \quad (\text{II.261})$$

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.34

#### IV. Evaluarea erorii de măsurare:

$$\frac{\Delta v_t^{\text{O}_2}}{v_t^{\text{O}_2}} = \frac{2 \Delta V_t}{V_{t_2} - V_{t_1}} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.262})$$

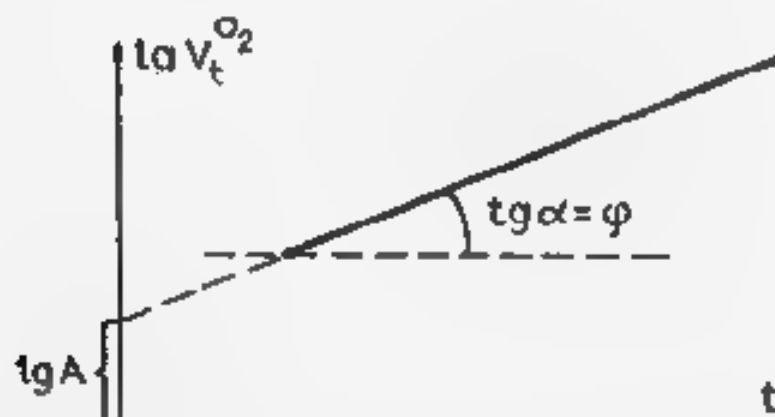


Fig. II.34. Dependența  $\lg v_t^{\text{O}_2} = f(t)$



## Forma de prezentare a rezultatelor

**Tabelul 11.32.** Viteza de reacție la întuneric și lumină  
... ml de  $H_2O_2$  cu partea de masă de ... %

Condițiile de efectuare a reacției								
la întuneric			sub acțiunea luminii			sub acțiunea razelor ultraviolete		
$t$ , min	$V_t$ , cm <sup>3</sup>	$v_t^{O_2}$ , mol/l·s	$t$ , min	$V_t$ , cm <sup>3</sup>	$v_t^{O_2}$ , mol/l·s	$t$ , min	$V_t$ , cm <sup>3</sup>	$v_t^{O_2}$ , mol/l·s

$$\frac{v_t^{O_2} \text{ (lumină de zi)}}{v_t^{O_2} \text{ (întuneric)}} = \dots$$

$$\frac{v_t^{O_2} \text{ (raze ultraviolete)}}{v_t^{O_2} \text{ (lumină de zi)}} = \dots$$

Se trasează graficul  $v_t = f(t)$

**Tabelul 11.33a** Perioada și viteza de inițiere

Concentrația inițială de pndma este de ... mol/l

$t$ , min	$V_t$ , cm <sup>3</sup> (fără pndma)	$V_t$ , cm <sup>3</sup> (în prezența pndma)	$t_i$ , min	$v_t^{O_2}$ , mol/l·s
--------------	---	--	----------------	--------------------------

Se trasează graficul  $V_t = f(t)$

**Tabelul 11.33b** Viteza de transformare a pndma și  $[OH]$

Concentrația inițială a pndma este de ... mol/l,

Grosimea cuvei este de ... mm;

Timpu când se introduce pndma în mediu de reacție este de ... s.

$t$ , s	$A$	$\Delta A$	$p_{pndma}$ , mol/l·s	$[OH]$ , mol/l
------------	-----	------------	--------------------------	-------------------

**Tabelul 11.34.** Valoarea constantelor  $A$  și  $\varphi$

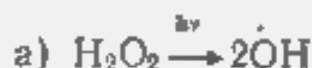
$t$ , min	$V_t$ , cm <sup>3</sup>	$v_t^{O_2}$ , mol/l·s	$\varphi$	$\lg A$	$A$	$v_t$
-----------	-------------------------	--------------------------	-----------	---------	-----	-------

Se trasează graficele  $V_t = f(t)$ ;  $v_t^{O_2} = f(t)$ ;  $\lg v_t^{O_2} = f(t)$ .

### Lucrarea 3

#### Determinarea randamentului cuantic la descompunerea peroxidului de hidrogen

Procesul de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen decurge ca o reacție în lanț ramificat. Mecanismul acestui proces este redat de schema prezentată în lucrarea B 2. Fotonii, numiți convențional «chimici», se consumă în cele două reacții elementare



La începutul reacției, atunci când  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  este mică, fotonii se consumă la reacția a. Când concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  se micșorează, fotonii «chimici» se consumă la reacția b. O mare parte de fotoni din regiunea UV se absorb de moleculele de apă, impurități, radicali  $\dot{\text{O}}\text{H}$  etc., prin trecerea energiei fotonilor în căldură. Acești fotoni se numesc convențional «de căldură».

Deci, cunoscând intensitatea radiației luminoase  $I_0$ , temperatura soluției de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la începutul  $T_0$  și sfârșitul  $T$  reacției și intensitatea fluxului de lumină trecut prin mediul de reacție  $I$ , se poate afla cantitatea de căldură  $\Delta Q_c$ , echivalență cuantelor de căldură absorbite, cantitatea de fotoni «chimici»  $n_c$  și «de căldură»  $n_t$  și randamentul cuantic  $\mu$ . Se folosesc următoarele ecuații pentru calculul:

a) numărul general de fotoni absorbiți  $n_g$ :

$$n_g = \Sigma \Delta I \Delta t / (h\nu) \quad (\text{II.263})$$

unde  $\Delta I = I_0 - I$ ,  $I_0$  - constanta lui Planck,  $\nu$  - frecvența ( $\nu = 1/\lambda$ , unde  $\lambda$  este lungimea de undă a fluxului de lumină);

b) cantităților de căldură absorbită la radiația amestecului de reacție:

$$\Delta Q_t = cm \Delta T \quad (\text{II.264})$$

iar

$$\Delta Q_g = \Sigma \Delta Q_t \quad (\text{II.265})$$

unde,  $c$  - căldura specifică a amestecului de reacție (se consideră egală cu căldura specifică a apei),  $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ ,  $m$  - masa soluției studiate (se consideră egală cu masa apei de același volum), g,

c) numărului total de fotoni de căldură  $n_t$ :

$$n_{t1} = \Delta Q_1 / (h\nu) \quad (\text{II.266})$$

$$n_t = \Sigma n_{t1} \quad (\text{II.267})$$

unde  $n_{t1}$  este numărul de fotoni «de căldură» pentru perioade separate;

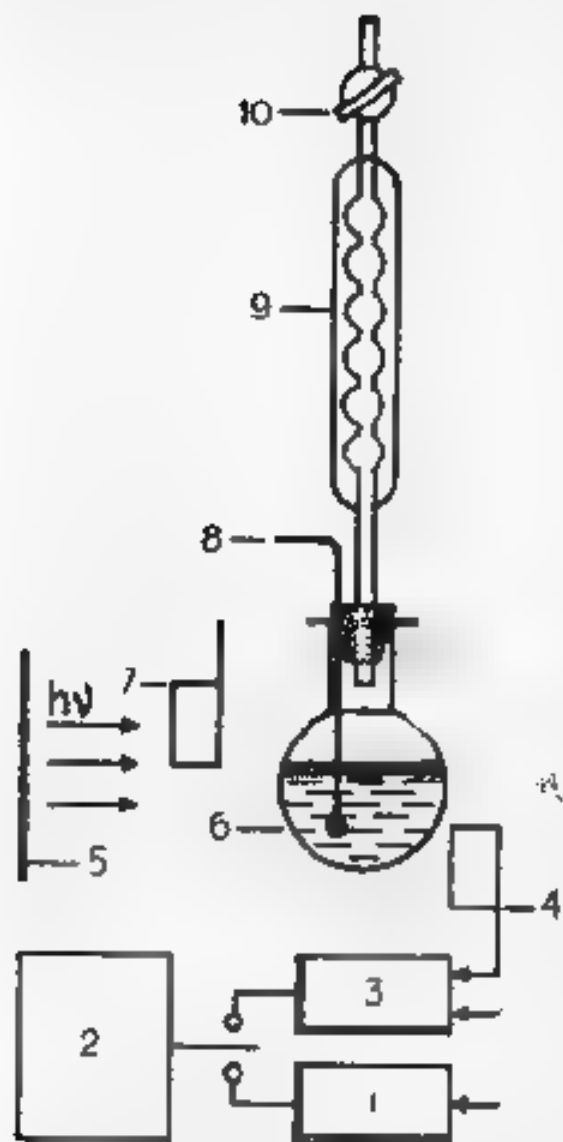


Fig. 11.35. Schema instalației pentru determinarea randamentului cuantic. 1—bloc electronic de temperatură, 2—măsurător de flux de lumină și de temperatură; 3—bloc electronic de flux de lumină; 4, 7—detectoare de semiconductori; 5—sursă de raze ultraviolete; 6—balon de cuarț de 50—100 cm<sup>3</sup>; 8—termocuplu de semiconductori; 9—răcoritor; 10—robinet

de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu concentrația de 4 mol/l, 0,4 g KI (exces), 3 picături soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  cu partea de masă de 30%. Apoi acest amestec se titrează cu soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  cu concentrația de 0,1 mol/l

d) cantității totale de fotoni «chimici»:

$$n_c = n_g + n_t \quad (11.268)$$

e) numărului de molecule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompuse:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \Delta C_{\text{H}_2\text{O}_2} V_r / 1000 \quad (11.269)$$

unde,  $V_r$ —volumul soluției studiate; ml,  $\Delta C$ —diferența concentrațiilor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la începutul și sfârșitul reacției (se determină prin metodele volumetrică și titrimetrică,

f) randamentului cuantic:

$$j = n_{\text{H}_2\text{O}_2} / n_c \quad (11.270)$$

#### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru determinarea randamentului cuantic (figura 11.35), cronometru,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20—30%)\*,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 mol/l),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (soluție cu partea de masă de 30%), KI,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (soluție cu concentrația de 0,1 mol/l), amidon.

La determinarea randamentului cuantic se folosește instalația, schema căreia este prezentată în figura 11.35.

#### Determinarea concentrației $\text{H}_2\text{O}_2$ prin metoda titrimetrică

Concentrațiile inițială și finală de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se determină prin modul următor: la 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  care se introduce într-un balon conic de 100 cm<sup>3</sup> se adaugă 4 ml de solu-

\* Se folosește peroxidul de hidrogen purificat prin distilare in vid (pentru înălbirea inhibitorilor care se introduc în soluția de  $\text{H}_2\text{O}_2$  în procesul comercial).

În prezența amoniacului. Concentrația peroxidului de hidrogen (în funcție de concentrația la întreruperea reacției) se determină prin expresia

$$n_1 V_1 = n_2 V_2 \quad (11.271)$$

unde  $n_1$  și  $V_1$  sunt concentrația de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  și volumul lui la titrarea lui  $V_2 = 10$  ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentrație  $n_2$

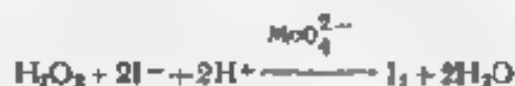
$$n_2 = \frac{n_1 V_1}{V_2} \quad (11.272)$$

### Determinarea randamentului cuantic

Balonul (1) cu o capacitate de 70–100 cm<sup>3</sup> (vezi schemele reacției) (figura 11.34), în care se introduce 40 ml de soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20–30 %), și termocuplul 8 se conectează cu reostatul și se fixează în fața lămpii, în sensul lui (figura 11.35). Paralel se iau 10 ml de aceeași soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  și prin catoda (1) se determină concentrația treptată de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . În continuare se montează instalația pentru determinarea randamentului cuantic, în fața balonului se conectează cu soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se conectează cu reostatul din reostat (7), iar al doilea detector (1) se instalează după balon (figura 11.37). Prin districția robinetului 10 se schimbă la zero nivelul lichidului din biureta gradată 7 (figura 11.34) cu ajutorul vasului de compensație 8. Apoi se pune în circulație apa din racor, se închide robinetul 10, se face din nou controlul nivelului lichidului din biureta gradată și se verifică dacă este egal cu cel din vasul de compensație, în caz contrar se deschide din nou robinetul 10 pentru un moment, iar după egalarea nivelurilor de lichid se închide. Apoi se pornește pompa de aer și se streștează soluția în gura biuretei, apoi al șaselea robinet. După deschiderea lui (15 cm<sup>3</sup>  $\text{O}_2$ ) se introduce simultan detectorarele de intensitate a fluxului de lumină (4 și 5) cronometrul și se fixează nivelul lichidului în biureta (prin egalarea în prealabil a nivelurilor lichidelor în biureta și vasul de compensație). Acest moment se consideră începutul reacției. În continuare la fiecare 5 minute se înregistrează valoarea compensată a fluxului de lumină ale temperaturii în mediu de reacție pentru această cantitate de lumină care se trece în poarta de selecție (7) și se schimbă nivelul lichidului în biureta gradată.

Datele experimentale se introduc în tabelul 11.36. După 15–20 de măsurători se înregistrează nivelul lichidului din biureta gradată.

\* Sub acțiunea catalitică a  $\text{MoO}_4^{2-}$ , peroxidul de hidrogen reacționează cu I în mediu de reacție acid prin formarea radicalului molecular



ă 7 (figura II.33). Din diferența dintre nivelul final și cel inițial se calculează volumul de  $O_2$  ( $\Delta V$ ) format în decursul reacției în baza căreia (luând în considerare și volumul de  $O_2$  ( $\Delta V'$ ) dizolvat în apă, care depinde de condițiile de efectuare a reacției, vezi tabelul II.35) se determină cantitatea  $C_{H_2O_2}$  de  $H_2O_2$  transformată în timpul reacției:

$$C_{H_2O_2} = \frac{(\Delta V + \Delta V') 2 \cdot 1000}{22400 V_r} \quad (\text{mol/l}) \quad (\text{II.273})$$

Prin metoda titrimetrică la sfârșitul (la întreruperea) reacției se determină concentrația finală de  $H_2O_2$  și valoarea  $\Delta C$  (cantitatea de  $H_2O_2$  transformată la reacție), care se suprapune cu valoarea obținută din (II.273).

Tabelul II.35. Dizolvarea  $O_2$  în apă

$T, K$	285	293	298	303	313
Volumul de $O_2$ , $cm^3$ , dizolvat în 1 ml de $H_2O$ ( $1,013 \cdot 10^5$ Pa)	0,0341	0,0310	0,0283	0,0276	0,0231

În baza datelor experimentale se prezintă graficele  $I_0 = f(t)$ ,  $I = f(t)$ ;  $Q = f(t)$ ,  $T = f(t)$ , vezi figura II.36, a, b și se calculează:  $n_g$  prin ecuația (II.263) (se determină prin însumarea valorilor medii, în interval de 5 min, ale diferenței intensităților  $I_0$  și  $I$ , ale fluxului). Valorile obținute se împart cu  $h\nu = \frac{h}{\lambda}$  ( $Q$ , și  $Q_g$  — (II.264), (II.265),  $n_{H_2O_2}$  și  $n_e$  — (II.266), (II.267),  $n_c$  — (II.268);  $n_{H_2O_2}$  — (II.269) și  $f$  — (II.270).

Datele calculate se introduc, de asemenea, în tabelul II.36. În baza datelor experimentale obținute (tabelul II.36) pot fi calculate și valorile constantelor  $A$  și  $\Phi$  (prin modul descris în lucrarea B.2).

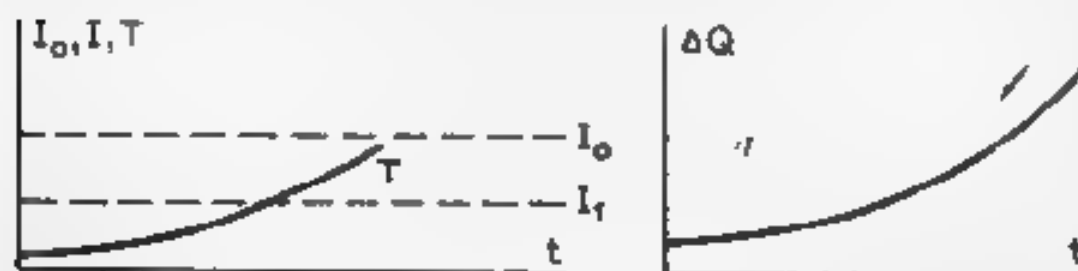


Fig. II.36 Graficele folosite pentru calculul fotonilor «chimici» (a) și «de căldură» (b) absorbiți la descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen

Tabloul 1136. Randamentul cuantic

Temperatura inițială a amestecului de reacție este de K;  
Volumul soluției inițiale de  $H_2O_2$  este de ... ml,  
Presiunea atmosferică este de ... Pa.

$t$ , min	$I_0$	$I_t$	$\Delta I$	$T_0$ , K	$\Delta T$	$Q_0$ , kJ/mol	$\Delta Q_0$ , kJ/mol	$n_g$	$n_{H_2O}$	$n$	$V_{O_2}$ , cm <sup>3</sup>	$n_{H_2O_2}$	$I$
--------------	-------	-------	------------	--------------	------------	-------------------	--------------------------	-------	------------	-----	--------------------------------	--------------	-----

Se prezintă graficele  $I_0=f(t)$ ,  $I=f(t)$ ,  $\Delta Q=f(t)$ ,  $T=f(t)$

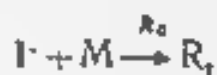
## Lucrarea 4

### Studiul cinetic al procesului de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului

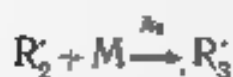
Scopul lucrării: determinarea constantei efective de viteză a procesului, ordinului de reacție în raport cu concentrația inițiatorului și argumentarea schemei mecanismului reacției de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului.

Polimerizarea este o metodă de sinteză a polimerilor care constă în unirea moleculelor monomere printr-un mecanism de reacție în lanț. În dependență de natura chimică a promotorului, se disting polimerizarea radicalică și polimerizarea ionică. Studiul minuțios al mecanismului de polimerizare radicalică a evidențiat particularitățile reacției în lanț, respectiv existența celor trei etape: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului. Schematic polimerizarea radicalică poate fi redată astfel:

Inițierea:

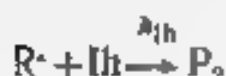


Propagarea:

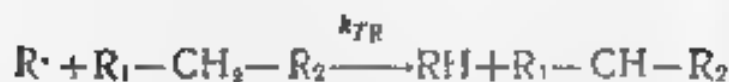
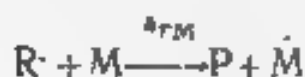


Schema (II 16)

### Înteruperea:



### Transfer de lanț:



unde:  $I_2$  — inițiator,  $I\cdot$  — particulă de via (radical),  $M$  — monomer;  $R_1\cdot$ ,  $R_2\cdot$ ,  $R_3\cdot$ , ...,  $R_{n-1}\cdot$  — radicali,  $P$  — produși,  $k_2$  — constanta de disociere termică a inițiatorului,  $k_0$  — constanta vitezei de inițiere,  $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx \dots \approx k_n$ ,  $k_p$  — constanta de viteză de propagare a lanțului;  $k_t$  — constanta de înterupere pătratică a lanțului;  $k_{th}$  — constanta de viteză de inhibare,  $k_{TM}$  — constanta de viteză de transfer la monomer,  $k_{TR}$  — constanta de viteză de transfer la produs,  $k_{TS}$  — constanta de viteză de transfer la solvent.

Considerând că reacția de polymerizare include doar inițierea termică, propagarea (cu participarea radicalilor activi fără transfer de lanț) și înteruperea pătratică (anume astfel poate avea loc polymerizarea metilmetacrilatului), ecuația vitezei de polymerizare radicalică se poate obține în felul următor: se scrie ecuația vitezei de inițiere:

$$v_i = k_i C_i \quad (11.274)$$

unde  $C_i$  este concentrația inițiatorului, apoi ecuația vitezei de reacție:

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [R\cdot] [M] \quad (11.275)$$

După aceasta se reprezintă viteza reacției de înterupere pătratică

$$-v_t = k_t [R\cdot] [R\cdot] = k_t [R\cdot]^2 \quad (11.276)$$

Schimbul concentrației radicalilor activi în sistem (ca și în cazul inhibitorilor) se poate prezenta prin expresia

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = v_i - k_t [R\cdot]^2 \quad (11.277)$$

Considerând condițiile de staționaritate ( $\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0$ ) din (11.277), rezultă.

$$[R] = \frac{v_i^{1/2}}{k_i^{1/2}} \quad (\text{II } 278)$$

Substituind în (II 278) valoarea  $v_i$  prin expresia (II 274) și introducând ecuația obținută în (II 275), se obține ecuația cinetică a procesului de polimerizare radicalică:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M] [C_{12}]^{1/2} \quad (\text{II } 279)$$

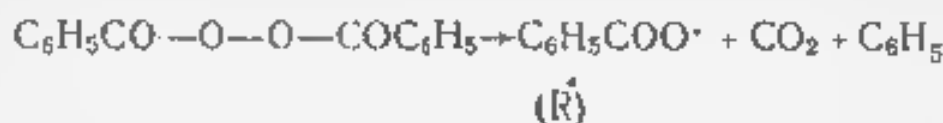
sau

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{ef} [C_{12}]^{1/2} \quad (\text{II } 280)$$

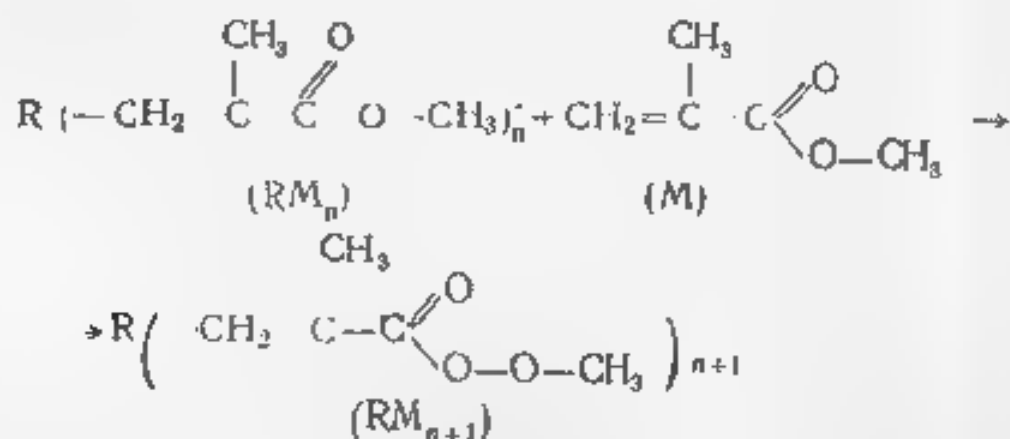
unde

$$k_{ef} = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M]$$

Privitor la polimerizarea metilmetacrilatului se cunoaște că aceasta poate avea loc în faza condensată în lipsa solventului. Polimerizarea completă are loc în decurs de 30 min. Polimerizarea deplină a monomerului conduce la formarea unui bloc care capătă forma vasului de reacție. Ca inițiator poate fi folosit peroxidul de benzoil, care la temperaturi comparativ joase se descompune, generând doi radicali liberi:



Propagarea lanțului la polimerizarea radicalică a metilmetacrilatului poate fi exemplificată prin reacția:



La desfășurarea procesului de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului se schimbă volumul amestecului de reacție și deci studiul cinetic poate fi efectuat prin utilizarea metodei dilatometrice de analiză.



În cazul examinat viteza medie de reacție se calculează prin expresia:

$$v_p = \Delta V' / (V' \delta_m \Delta t) \quad (11.281)$$

unde  $\Delta t$  — intervalul de timp între două măsurători succesive,  $\Delta V'$  — variația volumului amestecului de reacție în intervalul de timp  $\Delta t$ ,  $V$  — volumul inițial al amestecului de reacție măsurat la temperatura camerei,  $V'$  — volumul inițial al amestecului de reacție la temperatura de desfășurare a procesului de polymerizare ( $V' = V [1 + d_m (T_p - T_c)]$ , unde  $d_m = 0,001$  ml/grad — coeficientul de dilatare a metilmetaacrilatului;  $T_p$  — temperatura la care are loc procesul de polymerizare,  $T_c$  — temperatura de cameră),  $\delta_m = \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p}$  — diferența volumelor specifice ale monomerului și polimerului ( $\rho_m = 1,19$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_p = 0,937$  g/cm<sup>3</sup>)

### Modul de lucru

Aparatele și reactivii: catetometru (vezi anexa 2), soluție de peroxid de benzoil de 0,005 g/ml, 0,004 g/ml, 0,003 g/ml, și 0,002 g/ml în metilmetaacrilat\*, metilmetaacrilat pur

#### I. Determinarea vitezei de reacție a procesului de polymerizare

1. Prin volumul de 100 ml de soluție de peroxid de benzoil (concentrația este numită de profesor) în metilmetaacrilat și 50 ml de metilmetaacrilat pur în decurs de 30 min se trece argon sau azot (pentru substituția completă a oxigenului)

2. Dilatometrul, prin care în prealabil, de asemenea, se trece argon sau azot, se umple cu soluția preparată de metilmetaacrilat cu ajutorul unei seringi cu ac lung în așa mod, încât men se al soluției să fie puțin observat în sfera dilatometrului

3. Dilatometrul se închide cu un dop și se introduce în termosta, la care în prealabil a fost stabilită temperatura de 323 K

4. Peste 5 min după introducerea dilatometrului în termosta se fixează nivelul meniscului cu ajutorul catetometrului. Măsurătorile următoare se fac peste fiecare 3 min în decurs de 30 min

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul 11.37

II. Determinarea ordinului de reacție în raport cu concentrația inițiatorului și constantei efective de viteză. Prin modul de lucru descris în p. I se determină viteza medie de reacție pentru 4–5 concentrații de peroxid de benzoil (de la 0,002 până la 0,005 g/ml, după indicația profesorului)\*\*

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele 11.37 și 11.38. În baza datelor obținut prin metoda grafică ( $\lg v =$

\* Nu se permite folosirea peroxidului cu baza 1 — stare solidă — din cauza instabilității lui și posibilității de a se descompune, provocând o explozie

\*\* Se folosește soluția peroxidului de benzoil în metilmetaacrilat

$=f(\lg C_{I_2})$ , se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația inițiatorului. În conformitate cu ecuația II 280

$$v_p = k_{ef} [C_{I_2}]^{1/2} \quad (\text{II } 282)$$

sau

$$\lg v_p = \lg k_{ef} + 0,5 \lg C_{I_2} \quad (\text{II } 283)$$

Se verifică dacă are loc o astfel de dependență în cazul examinat (ceea ce confirmă mecanismul presupus al procesului de polimerizare al metilmetacrilatului). Se determină, prin metoda grafică, în baza ecuației (II 283), utilizând datele experimentale din tabelul II.38, valoarea  $k_{ef}$  (constantei efective de polimerizare)

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.37 Viteza de reacție a procesului de polimerizare

Temperatura de cameră este de ... K  
 Temperatura la care are loc procesul de polimerizare este de ... K,  
 Volumul inițial al amestecului de reacție este de ... ml

$C_{I_2}$ , mol/l	$t$ , min	Indicațiile catetometrului	$V'$ ml.	$v_p$	$v_p^{\sim}$
----------------------	--------------	-------------------------------	-------------	-------	--------------

Tabelul II.38. Ordinul de reacție în raport cu  $C_{I_2}$  și  $k_{ef}$

$C_{I_2}$	
$\lg C_{I_2}$	
$v_p$	
$\lg v_p$	

Se trasează graficul  $\lg v_p = f(\lg C_{I_2})$ ,

$n = \dots$

$k_{ef} = \dots$

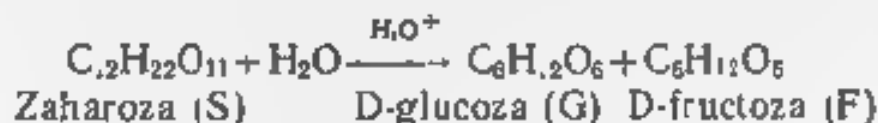
## C. Cataliza acido-bazică

### Lucrarea I

#### Inversia zaharozei

**Scopul lucrării:** studiul dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului  $H_3O^+$ , determinarea constantei de viteză globală  $k_{cat}$ , specifică acidă  $k_{H_3O^+}$  și a reacției necatalizate  $k_{necat}$ , calculul valorii  $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$  și determinarea efectului salin.

Zaharoza în soluții apoase se hidrolizează și ca rezultat se obțin glucoza și fructoza. Acest proces este catalizat prin ioni de  $H_3O^+$  (cataliză specifică acidă). Schema generală poate fi scrisă sub forma:



iar mecanismul de reacție este redat prin schema (II.4). Aceasta este o reacție de ordinul doi și legea vitezei poate fi scrisă sub forma:

$$v = k' [S] [H_2O]$$

Dar reacția decurge în soluții apoase,  $[H_2O] \gg [S]$ . Concentrația inițială a zaharozei este de 10–20 % sau 0,06 mol/l, iar  $[H_2O] = 4,44$  mol/l. La sfârșitul reacției rămân nereacționați 4,38 mol/l de  $H_2O$ , deci concentrația apei în decursul reacției poate fi considerată constantă. Astfel ecuația cinetică devine:

$$v = k [S] \quad (II.284)$$

deoarece și concentrația catalizatorului în timpul reacției este constantă. Valoarea constantei de viteză  $k$  depinde de concentrația ionilor  $H_3O^+$ :

$$k = k_{H_3O^+} [H_3O^+] \quad (II.285)$$

sau

$$\lg k = \lg k_{H_3O^+} - 1,11 \quad (II.286)$$

Astfel se poate conchide că în condițiile menționate reacția de inversie a zaharozei decurge ca o reacție de ordinul unu (pseudomoleculară) și respectă legea:

$$k = 1/t \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} \quad (II.287)$$

unde  $C_0$  și  $(C_0 - C_x)$  sunt concentrațiile zaharozei inițiale ( $t=0$ ) și la timpul  $t$ .

Zaharoza este dextrogiră ( $[\alpha]_x^{20} = 66,5^\circ$ ), iar amestecul de glucoză și fructoză levogir, deoarece glucoza rotește planul de polarizare la dreapta ( $[\alpha]_x^{20} = 52,7^\circ$ ) și fructoza la stânga ( $[\alpha]_x^{20} = -92^\circ$ ). Întrucât fructoza rotește planul de polarizare la stânga, în decursul hidrolizei unghiul de rotație se micșorează esențial, căpătând chiar și valori negative însemnând prin  $\alpha_0$ ,  $\alpha_t$  și  $\alpha_\infty$  unghiurile de rotație la începutul reacției, la timpul  $t$  și, corespunzător, la sfârșitul reacției, concentrațiile zaharozei pot fi înlocuite prin diferența unghiurilor de rotație proporționale cu concentrațiile:

$$C_0 = \text{const } (\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (\text{II.288})$$

$$C_x = \text{const } (\alpha_0 - \alpha_t) \quad (\text{II.289})$$

$$C_0 - C_x = \text{const } (\alpha_t - \alpha_\infty) \quad (\text{II.290})$$

Deci,

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (\text{II.291})$$

iar viteza de reacție relativă:

$$v = \frac{\alpha'_t - \alpha'_t}{t'' - t'} \quad (\text{II.292})$$

unde  $\alpha'_t$  și  $\alpha'_t$  reprezintă valorile unghiurilor de rotație la timpurile  $t'$  și  $t''$ .

### *Modul de lucru*

Utilajul și reactivii: polarimetru, termostatat, soluție de zahăr de 10 %, 15 % sau 20 % (se pregătește înainte de efectuarea lucrării prin dizolvarea cantității corespunzătoare de zahăr în apă distilată într-un balon cotat de 100 cm<sup>3</sup>). Concentrația este indicată de profesor. Acid clorhidric (1 mol/l, 2 mol/l; 3 mol/l; 4 mol/l), clorură de sodiu.

### *Schema și modul de lucru cu polarimetrul*

Deci, după cum s-a menționat mai sus, viteza de inversie a zaharozei (zaharul de trestie) se stabilește prin măsurarea unghiului de rotație a planului de polarizare care se modifică în timp. În acest scop se folosește polarimetrul cu penumbră.

Schema polarimetrului este dată în figura II.37.

### *Principiul de funcționare a polarimetrului*

Polarizorul 3 constă din 2 prisme ale lui Nicol. Prisma cu dimensiuni mai mici acoperă jumătate din câmpul ocular. Planurile

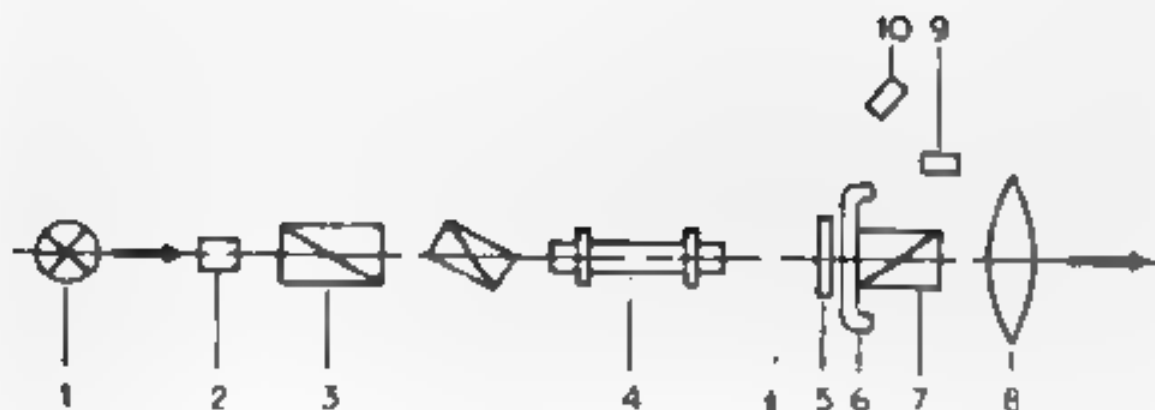


Fig. 11.37 Schema polarimetrului 1 — sursă de lumină 2 — filtru de lumină, 3 — polarizor (constă din două prisme Nicol) 4 — tub polarizant 5 — tub indicator 6 — analizor (prisma lui Nicol) 8 — ocular, 9 — lentilă, 10 — oglindă

de polarizare ale acestor prisme se găsesc sub un unghi față de altul. Din această cauză câmpul care se vede în ocularul 8, este împărțit în 2 jumătăți, ce se deosebesc după culoare și intensitatea iluminării. Polarizorul e fix.

Analizorul 7 se poate roti în jurul axei optice a aparatului. Prin rotirea analizorului se poate găsi o poziție, la care prismele lui Nicol se încrucișează și lumina nu trece. Dacă între polarizor și analizor se introduce o substanță optic activă, atunci câmpul ocular se luminează și pentru a obține din nou întuneric e nevoie de a roti analizorul cu un unghi oarecare. Fixarea polarizorului la întuneric nu poate fi realizată suficient de exact, de aceea se stabilește egalitatea iluminării ambelor jumătăți ale câmpului ocular (aranjarea la penumbră). La o altă poziție a analizorului câmpul ocular este împărțit în două părți diferite după iluminare sau e iluminat intens în întregime.

Acest dispozitiv permite efectuarea măsurătorilor cu precizie mai mare. Dacă poziția de penumbră este stabilită corect (figura 11.38, b), atunci cea mai mică rotație a analizorului în dreapta (figura 11.38, c) ori în stânga (figura 11.38, a) determină anularea egalității iluminărilor celor două campuri vecine. Ca sursă de lumină se folosește o lampă electrică. Pentru a obține lumină monocromatică

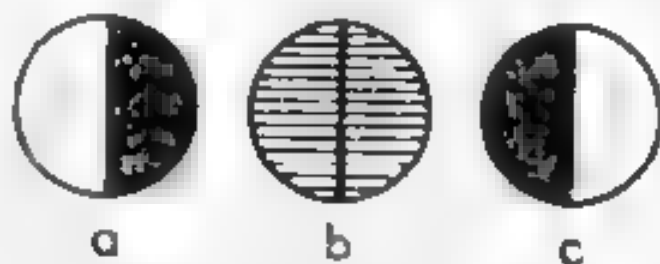


Fig. 11.38 Câmpul ocular în polarimetrului cu penumbră

se utilizează filtrul de lumina. Unghiul de rotație al soluției se determină după limb, care se mișcă la rotația lui, și noniusul imobil cu precizie de zecimi de grad. Măsurătorile se efectuează astfel. Numărul gradelor întregi se determină după ultima diviziune (a scării centrale), care se găsește după zeroul vernierului, zecimile de grad se determină pe partea dreaptă a scării vernierului după diviziunea care într-o poziție oarecare coincide cu diviziunea scării principale a limbului. Așa se măsoară unghiurile pozitive de rotație. De exemplu, în figura 11.39 unghiul de rotație are mărimea de  $21,0^\circ$ . La rotirea analizorului în partea opusă se măsoară unghiurile negative de rotație. Zecimile de grad se determină după diviziunile din partea stângă a scării noniusului.

**I. Studiarea influenței catalizatorului  $H_2O^+$  la hidroliza zaharozel și determinarea valorii  $\Delta E$ . A. Determinarea constantei de viteză în absența catalizatorului  $k_{cat}$ .** Soluția de zahăr după filtrare cu volumul de 100 ml se transferă într-un balon conic și se astușă cu un dop și se introduce în termostat (nivelul de apă în termostat trebuie să fie la același nivel ca și soluția). Se termostatează 20 min la temperatura de 313 K (323 K). Apoi cu pipeta se iau probe (prima după 20 min de la introducerea soluției în termostat). La fiecare oră, se introduce în polarimetru și se determină valorile unghiului de rotație  $\alpha_t$ . Reacția decurge încet și se termina peste 10-12 ore. Pentru determinarea valorii  $\alpha_\infty$ , din soluția inițială de zahăr se iau 40 ml care se introduc într-un balon conic de 100 cm<sup>3</sup> înțit cu răcitor tubular cu apă și se încălzesc timp de 180 min la temperatura de 343 K (se folosește bina de apă). Valoarea  $\alpha_0$  se determină în mod grafic  $\lg(\alpha - \alpha_\infty) = f(t)$ , figura 11.40, prin extrapolarea dreptei obținute până la interceptul cu ordonata la  $t=0$  (în acest caz  $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty) = \lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ ) și din această expresie se calculează  $\alpha_0$ ). Determinarea  $k_{cat}$  se efectuează aplicând ecuația (11.291). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul 11.39.

**B. Determinarea constantei de viteză  $k_{cat}$  în prezența catalizatorului HCl.** Soluția de zahăr cu volumul de 50 ml (concentrația este

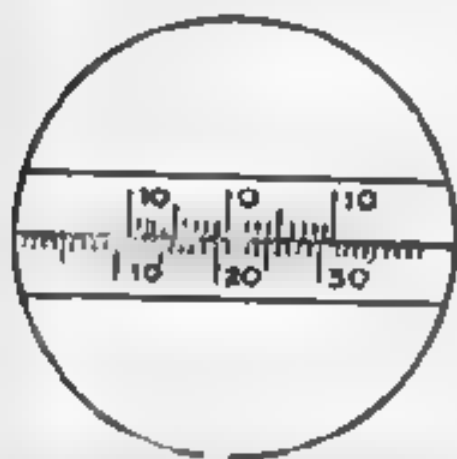


Fig. 11.39. Măsurarea unghiului

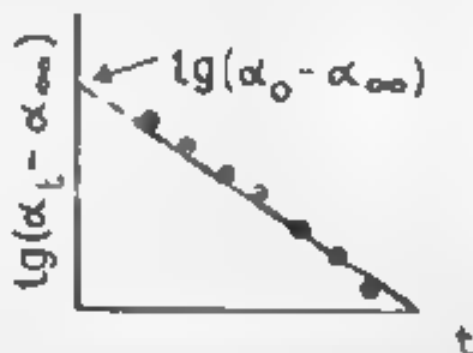


Fig. 11.40. Determinarea unghiului  $\alpha_0$

indicată de profesor) după filtrare se introduce într-un balon conic și apoi se termostatează (la temperatură indicată de profesor, care poate varia de la 293 K până la 313 K). În alt balon conic se termostatează o soluție de 50 ml de HCl (concentrația este indicată de profesor). După 20 min (necesare pentru termostatare) cele două soluții se amestecă, citindu-se timpul ( $t=0$ ) și la fiecare 3 min (3 măsurători), 5 min (5 măsurători), 10 min. (2 măsurători), 30 min (2 măsurători) se fac citirile la polarimetru (se determină valorile  $\alpha_t$ ).

Imediat după amestecul soluției de zahăr și acid clorhidric, din vasul de reacție se iau 20 ml de soluție, care se introduce într-un balon conic de 100 cm<sup>3</sup>, unit cu un răcoritor tubular cu apă și se încălzește într-o baie de apă la 333 K timp de 60 min. Apoi soluția se răcește până la temperatura de studiu și se măsoară  $\alpha_{\infty}$ . Valoarea  $\alpha_0$  se determină prin metoda grafică ca și în cazul precedent (figura II.40). Determinarea constantei de viteză  $k_{cat}$  se efectuează prin ecuația (II.291)

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.40

**C. Determinarea valorii  $\Delta E$  (scăderii energiei de activare în prezența catalizatorului).** Prin modul descris în p. A și B se determină valorile  $k_{necat}$  și  $k_{cat}$ . Deoarece

$$k_{necat} = A_1 e^{-E_{necat}/RT}$$

iar

$$k_{cat} = A_2 e^{-E_{cat}/RT}$$

admițând că valorile  $A_1$  și  $A_2$  nu diferă esențial ( $A_1 \approx A_2$ ), se poate scrie:

$$k_{cat}/k_{necat} = e^{\Delta E/RT} \quad (II.293)$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor (8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

Din expresia (II.293) se calculează valoarea  $\Delta E$ , care indică scăderea energiei de activare în prezența catalizatorului cu o oarecare aproximație (deoarece hidroliza zaharozei și în absența acidului este catalizată și de ioni de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> care se formează prin disocierea apei.)

**II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului.** Prin modul descris în p. I B se determină valorile  $\alpha_t$  la 6—8 intervale de timp pentru soluții care conțin aceeași concentrație de zahăr, dar diferite concentrații de HCl (de la 1 mol/l până la 4 mol/l și se indică de profesor).

Din datele experimentale se calculează pentru fiecare amestec de reacție valorile de viteză relativă  $v_t$  cu ecuația (II.292), iar apoi se construiește graficul  $\lg v_t$  în funcție de  $\lg [H_3O^+]$  ca în lucrarea A 4 (vezi figura II.41). Se determină valoarea  $\lg v_0$ . Prin metoda grafică ( $\lg v_0 = \lg v_t - \lg [H_3O^+]$ ) sau metoda de calcul a lui van't Hoff se determină valoarea  $\Delta E$  în raport cu  $[H_3O^+]$ .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II 41 și II 42.

**III. Determinarea constantei specifice acide  $k_{H_2O^+}$ .** Prin modul de lucru descris în p. I B se determină valorile  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  și  $\alpha_\infty$ , se calculează constanta globală de viteză pentru patru soluții care conțin o concentrație constantă de zahăr (indicată de profesor) și patru concentrații de acid clorhidric (de la 1 mol/l până la 4 mol/l, numită de profesor). Temperatura de reacție (de la 293 K până la 313 K) la fel, este numită de profesor. Constanta  $k_1$  se calculează prin metoda grafică.

Din ecuația (II 285) rezultă că panta graficului  $k=f([H_2O^+])$  permite calcularea  $k_{H_2O^+}$ . Din (II 286) rezultă că din graficul  $\lg k=f(\text{pH})$  la intersecția dreptei obținute cu axa ordonatelor, când  $\text{pH}=0$ ,  $\lg k=\lg k_{H_2O^+}$ .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II 40 și II 43.

**IV. Determinarea efectului salin.** La efectuarea acestui experiment în mediul de reacție, imediat după amestecul zaharozei cu acidul clorhidric de anumite concentrații (indicate de profesor), se dizolvă o cantitate anumită de clorura de sodiu (cu partea de masă de la 8 până la 20 %, care este indicată de profesor). Modul de lucru este același ca și în p. I B. Determinarea valorilor  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  și  $\alpha_\infty$  în prezența clorurii de sodiu se efectuează în aceleași condiții (temperatura, concentrația zaharozei și acidului clorhidric) de lucru pentru a compara rezultatele și a determina efectul salin.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II 40 și II 44.

Determinând datele experimentale corespunzătoare la patru-cinci concentrații diferite de NaCl se poate stabili dependența constantei de viteză de forța ionică, iar efectuând experiența la trei temperaturi (se determină de fiecare dată  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_\infty$  și constanta de viteză) în absența NaCl se poate afla energia de activare a reacției catalitice, iar din datele obținute în p. I C, se poate calcula și valoarea efectivă a energiei de activare a reacției necatalizate.

#### V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0 - \alpha_\infty)^2 303 \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_1 - \alpha_\infty)^2 303 \lg(\alpha_1 - \alpha_\infty)} \quad (\text{II } 294)$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta\alpha}{\alpha' - \alpha''} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (\text{II } 295)$$



## Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.39. Constanta de viteză a reacției necatalizate

ml de zaharoză de ... %,  
 $T =$  ... K,  
 Unghiul inițial de rotație  $\alpha_0 =$  ...  
 Unghiul final de rotație  $\alpha_\infty =$  ...

$t$ , min	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k_{\text{necat}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k_m$ secat	$\Delta \frac{k/k}{\%}$
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	--	-------------	-------------------------

Se trasează graficul  $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ .

Tabelul 11.40. Constanta de viteză a reacției catalitice

... ml de zaharoză de ... %,  
 ml de HCl de ... mol/l;  
 $T =$  ... K  
 Unghiul inițial de rotație  $\alpha_0 =$  ...  
 Unghiul final de rotație  $\alpha_\infty =$  ...

$t$ , min	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k_{\text{cat}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k_m$ cat	$\Delta \frac{k/k}{\%}$
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	--	-----------	-------------------------

$E =$  ...

Tabelul 11.41. Viteza de reacție

ml de zaharoză de ... %,  
 ml de HCl de ... mol/l,  
 $T =$  ... K;

$t$ , min	$\alpha_t$	$v_t$	$\alpha_0$
--------------	------------	-------	------------

Se trasează graficul  $v_t = f(t)$ .

Tabelul 11.42. Ordinul de reacție

$v_0$ , mol/l·s	
[HCl], mol/l	

$n =$  ...

Se trasează graficul  $\lg v_0 = f(\lg [\text{HCl}])$

Tabelul 1143. Constanta  $k_{H_3O^+}$ 

$k$	
$\lg k$	
$[H_3O^+]$	
pH	

$$k_{H_3O^+} = \dots$$

Se trasează graficele  $k=f([H_3O^+])$ ,  $\lg k=f(pH)$ .

Tabelul 1144. Efectul salin

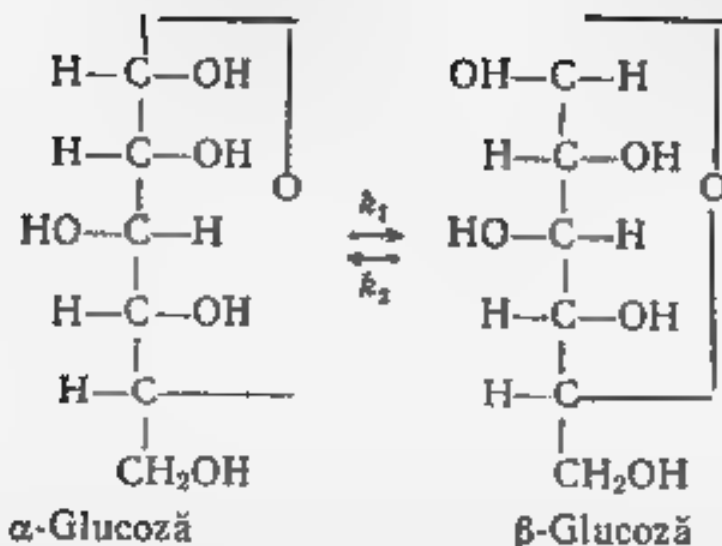
$[NaCl], \%$	
$k_m(NaCl)$	
$k_m(NaCl)/k_m$	

## Lucrarea 2

### Mutarotația glucozei

**Scopul lucrării:** studierea dependenței vitezei de reacție (constantei de viteză experimentală) de concentrația catalizatorului ( $H_3O^+$  și  $OH^-$ ); determinarea constantelor de viteză  $k_{H_3O^+}$ ,  $k_{OH^-}$ ,  $k_0$ ; a expresiei pentru constanta globală a catalizei acido-bazice, a efectului salin; a valorilor  $\Delta E$ ,  $E_0$  (când procesul este catalizat de  $H_3O^+$  și  $OH^-$ ) și  $E_{decat}$ .

În soluția proaspăt preparată de  $\alpha$  și  $\beta$ -glucoză are loc acumularea izomerului al doilea și peste un interval de timp se stabilește echilibrul.



În decursul acestui proces are loc schimbul unghiului de rotație al planului de polarizare a luminii (la 293 K pentru  $\alpha$ -glucoză  $\alpha = +110,1^\circ$ , pentru  $\beta$ -glucoză  $\alpha = +19,3^\circ$ , iar pentru amestec, la echilibru,  $\alpha = +52,5^\circ$ ).

Intrucât reacția examinată este reversibilă, constanta de viteză observată, calculată prin ecuația corespunzătoare reacției ireversibile de ordinul unu, reprezintă suma valorilor constantelor reacției directe  $k_1$  și inverse  $k_2$ :

$$k = k_1 + k_2 \quad (\text{II.296})$$

Reacția examinată este catalizată atât de acizi, cât și de baze și poate fi considerată drept exemplu de cataliză specifică prin acizi și baze.

Viteza de reacție (constantă de viteză experimentală poate fi determinată în baza măsurătorilor unghiului de rotație al planului de polarizare a luminii prin folosirea polarimetrului cu penumbră (vezi lucrarea C 1, figurile II 37—II 39) Pentru calcule se folosesc următoarele ecuații:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_1 - \alpha_\infty}$$

(vezi (II 291)). Constanta de viteză observată  $k$  se calculează prin ecuația (II 291) și poate fi redată sub forma.

În mediul acid:

$$k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.297})$$

sau după logaritmare:

$$\lg k = \lg k_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.298})$$

În mediul neutru.

$$k = k_0 \quad (\text{II.299})$$

În mediul bazic:

$$k = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (\text{II 300})$$

sau după logaritmare:

$$\lg k = \lg k_{\text{OH}^-} + \lg [\text{OH}^-] \quad (\text{II } 301)$$

Din ecuațiile (II 297), (II 298), (II 299) și (II 300) se determină  $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $k_{\text{OH}^-}$  și  $k_0$ . Valoarea constantei globale  $k_5$  se redă prin expresia.

$$k_5 = k + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (\text{II } 302)$$

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: polarimetru, termosta, glucoză ( $\alpha$  și  $\beta$ ), acid clorhidric (2 mol/l), hidroxid de sodiu (0,02 mol/l), clorură de sodiu.

A. Determinarea constantelor de viteză  $k$ , catalitice acide  $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , catalitice bazice  $k_{\text{OH}^-}$  și necatalizate  $k_0$ . A 5 g de glucoză (cantărită la balanța tehnică se transferă cantitativ (prin folosirea apei distilate încălzite în prealabil la temperatura experienței) într-un balon cotat de 50 cm<sup>3</sup> (apă se adaugă până la cotă). Se fixează timpul când începe ( $t=0$ ) și se termină ( $t$ ) dizolvarea glucozei. Valoarea semisumei acestor valori ( $\Delta t/2$ ) se consideră începutul reacției. Soluția obținută filtrată (dacă este necesar) se transferă apoi într-un balon conic de 100 cm<sup>3</sup>, care se introduce în termosta (nivelul de apă din termosta trebuie să acopere complet soluția), apoi imediat cu pipeta se ia din el prima probă de soluție care se introduce în cuva polarimetrului și se determină unghiul de rotație  $\alpha_t$ . După măsurarea unghiului soluția din cuva polarimetrului se toarnă din nou în balonul conic termostatat\*. Măsurători similare se efectuează în decursul reacției la fiecare 1—2 min de la începutul ei. Se recomandă ca înainte de a introduce fiecare probă în cuva polarimetrului să fie clătită de două ori cu aceeași sursă, iar balonul conic în care are loc reacția să fie astupat cu un dop. Temperatura de reacție este indicată de profesor.

Pentru determinarea valorii  $\alpha_\infty$ , 20 ml de soluție inițială de glucoză se transferă într-un balon conic de 50 cm<sup>3</sup>, care se termostatează la temperatura de 313 K timp de două ore. Apoi soluția se răcește până la temperatura de reacție și se determină  $\alpha_\infty$  (în același mod ca și  $\alpha_t$ ). Valoarea  $\alpha_0$  se determină prin metoda grafică ( $\lg \alpha_t - \alpha_\infty = f(t)$ ), ca și în lucrarea C. 1 (vezi figura II 40, pag. 336). Datele experimentale obținute se folosesc la calculul valorilor  $k_0$  și  $k_{0,m}$  (constantei  $k_0$  medii).

B. Prin modul descris mai sus (p. A) se determină valorile medii ale constantei de viteză  $k_m$  în prezența catalizatorului  $\text{H}_3\text{O}^+$ . În acest caz cantitatea de glucoză cântărită se dizolvă în soluție de

\* Când reacția se efectuează la temperatura camerei soluția de studiat este răcită la temperatura de reacție prin adăugarea apei reci. În acest caz se efectuează circa 8—10 măsurători ale valorii  $\alpha_t$ .

acid clorhidric de concentrații diferite. De exemplu, a)  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l; b)  $0,75 \cdot 10^{-2}$  mol/l, c)  $0,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l, d)  $0,25 \cdot 10^{-2}$  mol/l (concentrațiile pot avea valori de la  $1 \cdot 10^{-2}$  până la  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l și se indică de profesor). Fiecare experiență (din cele 4 necesare) se efectuează separat. Măsurarea unghiului de rotație în acest caz se efectuează la fiecare 3 - 5 min. Valoarea  $\alpha_\infty$  poate fi determinată în mod direct în p. A (în prezența catalizatorului reacția se termină mai repede) sau se folosește cea determinată în experiența precedentă (p. A). Analog ca în p. A se determină valorile  $\alpha_0$ ,  $k_1$  și  $k_m$  (constanta experimentală medie).

Valoarea  $k_{H_3O^+}$  se determină prin metoda grafică, folosind dependența  $k_m = f([H_3O^+])$  sau  $\lg k_m = f(\lg [H_3O^+])$ , tot așa ca și în lucrarea C.1 (vezi pag. 338).

C Prin modul descris în p. B se determină valorile constantelor experimentale  $k_m$  în prezența catalizatorului  $OH^-$ . În acest caz concentrația soluției de hidroxid de sodiu poate fi, de exemplu a) 0,01 mol/l, b) 0,005 mol/l, c) 0,0025 mol/l, d) 0,001 mol/l (de la 0,01 mol/l până la 0,001 mol/l și se indică de profesor). În baza valorilor  $k_m$  calculate pentru patru concentrații de hidroxid, folosind expresiile (II.300) și (II.301), prin metoda grafică, se determină  $k_{OH^-}$ , tot așa cum în p. B se află  $k_1, \alpha^+$ .

D În baza datelor obținute la aceeași temperatură pentru valorile  $k_{H_3O^+}$ ,  $k_0$  și  $k_{OH^-}$  se prezintă expresia pentru constanta de viteză generală de cataliză acido-bazică (vezi (II.302)).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.45—II.47.

**II. Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor directe  $k_1$  și opuse  $k_2$  ale procesului reversibil de mutarotație a glucozei.**

Pornind de la  $\alpha$ -glucoză, se poate scrie:

la timpul $t=0$	$C_\alpha = 1$	$C_\beta = 0$
$t$	$C_\alpha = 1-x$	$C_\beta = x$
$t_\infty$	$C_\alpha = 1-x_\infty$	$C_\beta = x_\infty$

La echilibru, când temperatura de reacție este de 293 K, se poate scrie ecuația:

$$110,1 (1-x_\infty) + 19,3 x_\infty = 52,5 \quad (\text{II.303})$$

Deci:

$$x_\infty = 0,63$$

în baza ecuației (II.47) rezultă:

$$k_1 + k_2 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{0,63}{0,63-x} \quad (\text{II.304})$$

iar constanta de echilibru:

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{\infty}}{1 - x_{\infty}} = 1,7 \quad (\text{II.305})$$

Deci, pentru calculul constantelor individuale  $k_1$  și  $k_2$ , e necesar a determina schimbul valorilor  $x$  în timp

Deoarece  $x = \frac{\alpha_t + 19,3}{\alpha_0}$ , în mod experimental, ca și în p. B, se

determină  $\alpha_t$ ,  $\alpha_{\infty}$  și  $\alpha_0$ . În baza acestor date se deduc valorile  $x$  pentru anumite intervale de timp și se calculează suma  $k_1 + k_2$ . Apoi se determină suma  $k_1 + k_2$  medie. Cunoscând suma constantelor  $k_1 + k_2$  și raportul acestor constante  $k_1/k_2 = K_e$ , se calculează  $k_1$  și  $k_2$ . Datele experimentale și calculate se introduc în tabel. I II.48.

**III. Determinarea valorilor  $\Delta E$ ,  $E_a$  cat și  $E_a$ , necat.** Prin modul descris în p. II se determină constantele de viteză ale reacțiilor directe și opuse ale procesului catalizat (vezi p. I B sau C, p. II) și necatalizat (vezi p. I A, p. II) la aceeași temperatură.

Raporturile constantelor medii obținute (prin admiterea că valorile factorilor preexponențiali ale reacțiilor catalizate și necatalizate nu diferă esențial) se pot scrie:

pentru reacția directă

$$k_{1, \text{cat}}/k_{1, \text{necat}} = e^{\Delta E'/RT} \quad (\text{II.306})$$

pentru reacția inversă

$$k_{2, \text{cat}}/k_{2, \text{necat}} = e^{\Delta E''/RT} \quad (\text{II.307})$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), iar  $\Delta E'$  și  $\Delta E''$  reprezintă corespunzător scăderea energiei de activare a reacțiilor directe și inverse.

Efectuând experiența la câteva (minimum două) temperaturi (menținând concentrațiile inițiale ale glucozei și catalizatorului aceleași), prin modul descris în p. I (B sau C) se determină constantele de viteză medii directe și opuse (prin modul descris în p. II) la diferite temperaturi. În baza datelor obținute se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) energia de activare a reacțiilor directe  $E_a'$  și inverse  $E_a''$ . Energia acestor reacții necatalizate se calculează din expresiile

$$E_{a, \text{necat}}' = \Delta E' + E_a' \quad (\text{II.308})$$

$$E_{a, \text{necat}}'' = \Delta E'' + E_a'' \quad (\text{II.309})$$

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.48 și II.49.

**IV. Determinarea efectului salin și dependența constantei de viteză experimentală (în mediul neutru) de forța ionică.** Acest experiment se realizează prin modul descris în p. I A, numai că în loc de glucoză se folosesc soluții de clorură de sodiu cu concentrațiile a) 10 %, b) 15 %, c) 20 %. Cantitatea de glucoză folosită în reacție și timp de reacție rămân aceleași ca în p. I A.

Însor. Comparând aceste rezultate (valorile constantelor de viteză medii observate) cu cele obținute în absența clorurii de sodiu, se determină efectul sahn și dependența constantei de viteză observată de forța ionică

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.45 și II.50.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k_{m, \text{cat}}}{k_m} = (\text{se determină prin expresia (II.294)})$$

$$\frac{\Delta k_{m, \text{necat}}}{k} = \left( \text{se determină tot așa ca } \frac{\Delta k_{m, \text{cat}}}{k_m} \right)$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.45. Constanta de viteză a procesului necatalizat

. g de glucoză;  
Volumul amestecului de reacție ... ml,  
 $T = \dots$  K,  
Unghiul de rotație calculat  $\alpha_0 = \dots$   
Unghiul de rotație determinat  $\alpha_\infty = \dots$

$t$ , min	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k_{\text{necat}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k_{0,m}$	$\frac{\Delta k_{0,m}}{k_0} \%$
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	--	-----------	---------------------------------

Se trasează graficul  $\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = f(t)$ .

Tabelul II.46. Constanta de viteză  $k_{H_2O^+}$

.. g de glucoză;  
Concentrația soluției de acid clorhidric este de ... mol/l,  
Volumul amestecului de reacție este de ... ml,  
 $T = \dots$  K,  
Unghiul de rotație calculat  $\alpha_0 = \dots$   
Unghiul de rotație determinat  $\alpha_\infty = \dots$

$t$ , min	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k_m$	$\frac{\Delta k_m}{k}$	$k_{H_2O^+}$
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	---	-------	------------------------	--------------

Se trasează graficul  $k_m = f([H_2O^+])$  sau  $\lg k_m = f(\lg [H_2O^+])$ .

Tabelul II.47. Constanta de viteză  $k_{OH^-}$

(Este asemănător cu tabelul II.46, cu diferența că în locul acidului clorhidric figurează hidroxidul de sodiu și se determină constanta  $k_{OH^-}$ )

**Tabelul 11.48.** Constantele de viteză ale reacțiilor directe  $k_1$  și opuse  $k_2$ ,  
g de glucoză.

Concentrația soluției de acid clorhidric sau hidroxid de sodiu este de mol/l,

Volumul amestecului de reacție este de ml,

$T =$  K,

Unghiul de rotație pentru  $\alpha$ -glucoză este de .

Unghiul de rotație pentru  $\beta$ -glucoză este de

Unghiul de rotație pentru amestec la echilibru este de

$t$ min	$\alpha_1$	$\alpha_0$	$x$	$x_\infty$	$K = \frac{k_1}{k_2}$	$k_1 + k_2 =$ $= \frac{2,303}{t} \lg \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$	Suma $k_1 + k_2$ medie	$k_1$	$k_2$	$\frac{\Delta k_1}{k_1 \%}$	$\frac{\Delta k_2}{k_2 \%}$
------------	------------	------------	-----	------------	-----------------------	--	------------------------------	-------	-------	-----------------------------	-----------------------------

**Tabelul 11.49.** Valorile  $\Delta E$ ,  $E_{a, \text{cat}}$  și  $E_{a, \text{necat}}$

$T =$  K,

$k_1$ cat	$k_1$ necat	$\Delta E$	$k_2$ cat	$k_2$ necat	$\Delta E$	$T_1$	$k$	$k_2$	$T_2$	$k_1$	$k_2$	$E'_a$	$E''_a$	$E'_a$ necat	$E''_a$ necat
-----------	-------------	------------	-----------	-------------	------------	-------	-----	-------	-------	-------	-------	--------	---------	--------------	---------------

Se trasează graficele  $\lg k_1 = f(1/T)$ ,  $\lg k_2 = f(1/T)$

**Tabelul 11.50** Efectul salin și dependența constantei de viteză de forța ionică

[NaCl]	0	10%	15%	20%
Forța ionică $I$				
$k_{0, m}$				
$\lg k_{0, m}$				
Creșterea vitezei de reacție, %				

Se trasează graficul  $\lg k_m = f(I)$ .

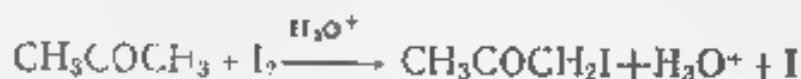


## Lucrarea 3

### Iodurarea acetonei

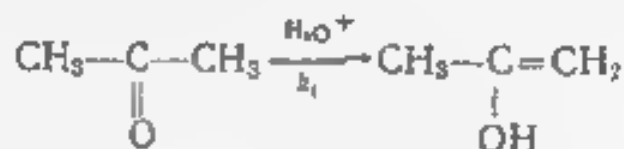
**Scopul lucrării** studierea autocatalizei, catalizei acido bazice; dependenței vitezei inițiale de reacție de  $[H_3O^+]$ , determinarea constantei de viteză; a energiei de activare și efectului salin

Reacția de iodurare a acetonei este catalizată atât de acid, cât și de bază și poate fi apreciată ca o reacție omogenă de cataliză acido-bazică specifică. Schema generală a reacției în mediul acid poate fi prezentată sub forma:

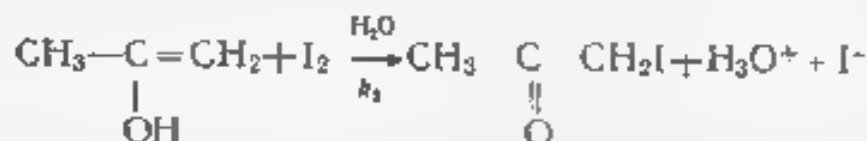


Reacția decurge în două trepte:

a) transformarea acetonei în enol (acest proces este catalizat de ioni de  $H_3O^+$ ):



b) interacțiunea enolului cu iodul:



În acest proces  $k_2 \gg k_1$ , și determinanta de viteză este prima treaptă, la care reacționează acetona cu ioni  $H_3O^+$ . Procesul global decurge cu respectarea unei legi cinetice de ordinul doi. Prin urmare

$$v = k(C_{ac}^0 - C_x)(C_{H_3O^+}^0 + C_x) \quad (II.310)$$

sau

$$v = - \frac{C_x - C'_x}{t'' - t'} \quad (II.311)$$

și

$$k = \frac{2.303}{t} \frac{1}{C_{ac}^0 + C_{H_3O^+}^0} \lg \frac{C_{ac}^0 (C_{H_3O^+}^0 + C_x)}{C_{H_3O^+}^0 (C_{ac}^0 - C_x)} \quad (II.312)$$

unde:  $C_{ac}^0$  și  $C_{H_3O^+}^0$  — concentrațiile inițiale corespunzătoare pentru acetona și  $H_3O^+$ ,  $C_x$  — concentrația acetonei transformate la timpul  $t$ . Schemele prezentate indică că unul din produșii de reacție sunt ioni  $H_3O^+$ , care catalizează acest proces. Deci concentrația

catalizatorului în timpul reacției (iar la rândul său și viteza de reacție) crește. Aceste procese se numesc autocatalitice (de aceea în ecuațiile (II.3.10) și (II.3.12) este inclusă suma  $C_{H_2O^+}^0 + C_x$  și nu diferența acestor valori, ca în cazul general la reacțiile de ordinul doi).

Efectuarea lucrării se reduce la detectarea experimentală a consumului substanței  $I_2$  în timpul reacției prin titrare cu soluție de  $Na_2S_2O_3$  de o anumită concentrație în prezența amidonului

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț, pH metru, vas de reacție cu agitator magnetic (vezi figura II.27), soluție de  $I_2$  (0,03 mol/l), dizolvată în soluție de KI de 4%, soluție de acetonă (0,03 mol/l), soluție de  $Na_2S_2O_3$  (0,02 mol/l), HCl (1,2 mol/l), NaCl (soluții de NaCl de 8 %, 12 %, 16 % și 20 %), soluție de amidon de 1 % proaspăt preparată

La efectuarea lucrării calculul (sau determinarea) valorilor  $C_{ac}^0$ ,  $C_x$ ,  $C_x'$ , și  $C_{H_2O^+}^0$  se bazează pe substituirea datelor experimentale în ecuațiile:

$$C_x = \frac{(a_0 - a_t)}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.3.13)$$

$$C_x' = \frac{(a_0 - a_t')}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.3.4)$$

$$C_{H_2O^+}^0 = \frac{V_{HCl} n_{HCl}}{V_r} \quad (II.3.15)$$

iar

$$C_{ac}^0 = \frac{a_0}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.3.16)$$

(mai precis această valoare se determină din graficul  $a \cdot f(t)$  prin extrapolarea dreptei obținute a axa ordonatei, când  $t=0$ , astfel se obține valoarea precisă  $a_0$  și se calculează  $C_{ac}^0$ ), unde  $a_0$ ,  $a_t$ ,  $a_t'$ ,  $a_t''$  sunt volumele de  $Na_2S_2O_3$ , ml, cu concentrația de 0,02 mol/l consumate la titrarea probelor corespunzătoare cu volumul  $V$  la începutul reacției și la timpul  $t$  ( $t'$ ,  $t''$ ),  $n_{Na_2S_2O_3}$  este normalitatea soluției,  $V_r$  — volumul amestecului de reacție,  $V_{HCl}$  — volumul de HCl cu concentrația de  $n_{HCl}$  folosit în reacție

**I. Autocataliza.** În vasul de reacție termostatat (temperatura este indicată de profesor și cuprinde valorile de la 303 K până la 323 K) se introduc succesiv 10 ml de soluție de iod (0,03 mol/l) și 10 ml de apă distilată, după care se pune în funcțiune agitatorul. În

continuare se pregătesc 5 baloane conice de 50 cm<sup>3</sup> și în fiecare se introduc câte 5 ml soluție de NaHCO<sub>3</sub> (0,1 mol/l) și câteva picături soluție de amidon, iar în biureta gradată de 25 cm<sup>3</sup> se toarnă până la cotă soluție de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,02 mol/l).

După termostatarea soluției în vasul de reacție (peste 10–15 min) se introduc 10 ml soluție de acetone (0,03 mol/l) termostată în prealabil la temperatura de lucru. În acest moment se pornește cronometrul (timpul introducerii acetonei în vasul de reacție se consideră începutul reacției). Din amestecul de reacție se iau cu pipeta succesiv probe (câte 5 ml) la  $t=0$ , iar în continuare la fiecare 30 min, care se introduc în baloanele conice cu soluție de NaHCO<sub>3</sub> (care conține puțin amidon) și se titrează cu soluție de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,02 mol/l).

Datele experimentale se introduc în tabelul II 51. Prin ecuația (II 314) se calculează micșorarea valorilor  $C_x$  în timpul reacției, care se prezintă grafic ( $C_x = f(t)$ ). Se calculează de asemenea viteza de reacție, (II 311), la anumite intervale de timp, iar valorile obținute se compară. Se prezintă graficul  $v = f(t)$  și prin extrapolarea pentru  $t=0$  se determină valoarea  $v_0$ . Datele calculate, de asemenea, se introduc în tabelul II 51 și în baza lor se aduc argumente că reacția de iodurare a acetonei este autocatalitică.

Pe baza datelor experimentale din graficul  $a = f(t)$  se determină  $a_0$  și  $C_{ac}^0$ .

Prin determinarea pH ului amestecului de reacție (imediat după adăugarea acetonei) se calculează  $C_{H_3O^+}^0$ . Datele obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză a reacției necatalizate

$$k_{\text{necatal}} = \frac{v_0}{C_{ac}^0 C_{H_3O^+}^0}$$

**II. Studiarea influenței ionilor  $H_3O^+$  asupra vitezei de reacție.** Prin modul descris în p. I se determină viteza de reacție (la efectuarea lucrării se folosesc datele obținute în p. I). Apoi se repetă reacția adăugând în vasul de reacție, în locul apei distilate (după introducerea iodului), 10 ml de acid clorhidric (0,03 mol/l). În rest modul de lucru este asemănător cu cel descris în p. I. Probe se iau din mediul de reacție la fiecare 10 min (1 probă), 20 min (2 probe) și 30 min (3 probe).

Datele experimentale se introduc în tabelul II 52. Prin metoda grafică  $a = f(t)$  se determină  $a_0$  ( $C_{ac}^0$ ). Se calculează valorile vitezei de reacție care se compară cu cele obținute în absența adăosului de  $H_3O^+$ . Pe baza valorilor  $C_{ac}^0$ ,  $C_{H_3O^+}^0$  (II 315) și  $C_x$  (tabelul II 52) se calculează constanta de viteză  $k_{cat}$ .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 52.

**III. Studiarea dependenței vitezei inițiale de reacție  $v_0$  de concentrația catalizatorului  $H_3O^+$ .** Prin modul descris în p. II se determină viteza de reacție când în mediul de reacție de fiecare dată se introduc diferite concentrații de HCl (0,03 mol/l, 0,06 mol/l,

0,09 mol/l, și 0,12 mol/l), menținând concentrațiile inițiale ale iodului și acetonei neschimbate. Din datele experimentale obținute la efectuarea fiecărei experiențe se calculează  $v_t$ , iar prin metoda grafică —  $v_t = f(t)$  — se determină valoarea vitezei inițiale  $v_0$  (vezi figura 11.31).

Din dependența  $\lg v_0 = f([H_3O^+])$ , prezentată în formă grafică, se determină ordinul de reacție în raport cu  $[H_3O^+]$  (vezi figura 11.2).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul 11.53.

**IV. Determinarea  $E_{cat}$ , a valorilor  $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$  și  $E_{necat}$ .** Prin modul descris în p. II se determină  $C_{ac}^0$ ,  $C_x$ ,  $C_{H_3O^+}^0$  și se calculează constantele de viteză medii (pentru o concentrație a catalizatorului,  $H_3O^+$  indicată de profesor), la trei temperaturi (de la 293 K până la 308 K numite de profesor) prin folosirea ecuației (11.312). Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura 11.11) sau prin ecuația (11.81).

Valoarea  $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$  se calculează folosind expresia (se admite că coeficienții preexponențiali ai reacției necatalizate și catalizate nu diferă esențial, deci  $A_{cat} \approx A_{necat}$ )

$$\frac{k_{cat}}{k_{necat}} = e^{\Delta E/RT} \quad (11.317)$$

( $k_{cat}$ ,  $k_{necat}$  se determină la aceeași temperatură prin modul descris în p. I și III sau se folosesc datele obținute la efectuarea acestei lucrări, vezi tabelele 11.51 și 11.52).

Din valoarea obținută  $\Delta E$ , deoarece  $E_{cat}$  este cunoscută, se determină energia de activare a reacției necatalizate —  $E_{necat}$  (această valoare este aproximativă).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul 11.54.

**V. Determinarea efectului salin.** Prin modul descris în p. II se determină viteza de reacție  $v_0$  pentru anumite concentrații de iod, acetonă și acid clorhidric (la fel ca și temperatura, indicată de profesor), dizolvând în amestecul de reacție (până la introducerea acetonei) a unei anumite cantități de NaCl (realizând în mediul de reacție o concentrație de 8 % până la 20 %, indicată de profesor).

Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul 11.55, în care se compară valorile vitezei de reacție în absența (tabelul 11.52) și prezența clorurii de sodiu.

Aflând valorile constantelor de viteză, când în mediul de reacție se adaugă 4—5 concentrații diferite de NaCl, se poate determina dependența constantei de viteză de forța ionică.

**VI. Aprecierea erorii de măsurare.**

$$\frac{\Delta v}{v} \approx \frac{2\Delta C_x}{C_x - C_x'} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (11.318)$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{C_{ac}}{C_{ac}^0 + C_{H_3O^+}^0} + \frac{C_{H_3O^+}}{C_{ac}^0 + C_{H_3O^+}^0} + \frac{\Delta C_{ac}}{C_{ac}^0 \lg C_{ac}^0} +$$

$$+ \frac{\Delta C_{H_3O^+}}{C_{H_3O^+} \lg C_{H_3O^+}} + \frac{2\Delta C}{(C_{H_3O^+}^0 + C_x) \lg(C_{H_3O^+} + C_x)} + \frac{2\Delta C}{(C_{ac}^0 - C_x) \lg(C_{ac}^0 - C_x)} \quad (11.319)$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.51 Autocataliza

$T =$  K,  
 ml soluție de  $I_2$  ( . . mol/l),  
 m. soluție de  $H_2O$ ,  
 ml soluție de acetonă ( . . mol/l);  
 Concentrația  $Na_2S_2O_3$  este de . . mol/l,  
 Volumul de reacție este de . . ml,  
 Volumul probei este de . . ml

$t$ , min	$Na_2S_2O_3$ (0,02 mol/l), ml		$C_{ac}^0$	$C_{H_3O^+}^0$	$C_x$	$v_t = \frac{C_x' - C_x''}{t'' - t'}$	$v_0$ necat	$k_{necat}$
	$a_0$	$a_t$						

Se trasează graficele  $\alpha = f(t)$ ,  $v = f(t)$

Tabelul 11.52 Influența ionilor  $H_3O^+$

$T =$  K,  
 . . ml soluție de HCl ( . . mol/l),  
 . . ml soluție de acetonă ( . . mol/l),  
 $Na_2S_2O_3$  ( . . mol/l),  
 Volumul amestecului de reacție este de . . ml,  
 Volumul probei este de . . ml

$t$ , min	$Na_2S_2O_3$ (0,02 mo /l), ml		$C_{ac}^0$	$C_{H_3O^+}^0$	$C_x$	$v_t = \frac{C_x' - C_x''}{t'' - t'}$	$v_0$ calc	$k_{cal}$		$\frac{v_0, cal}{v_0, necat}$
	$a_0$	$a_t$						$k$	$k_m$	

Graficele  $\alpha = f(t)$   $v = f(t)$

Tabelul 11.53 Dependența vitezei de reacție de  $H_3O^+$

$[H_3O^+]$ , mol/l	$n =$ . .
$\lg [H_3O^+]$	
$v_0$ , mol/l·s	
$\lg v_0$	

Se trasează graficele:  $v = f(t)$ ;  $\lg v_0 = f(\lg [H_3O^+])$ .

Tabelul 11.54 Energii de activare  $E_{cat}$ ,  $\Delta E$  și  $E_{necat}$

$T_1$	$T_2$	$T_3$	$E_{cat} =$
$k_1$	$k_2$	$k_3$	
$T$	$k_{m, cat}$		$\Delta E =$
$T$	$k_{m, necat}$		

Tabelul 11.55 Efectu. salin

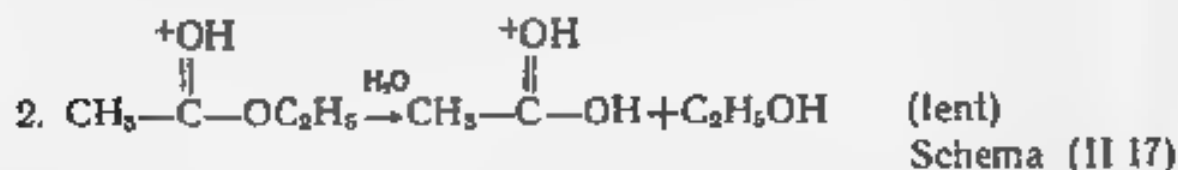
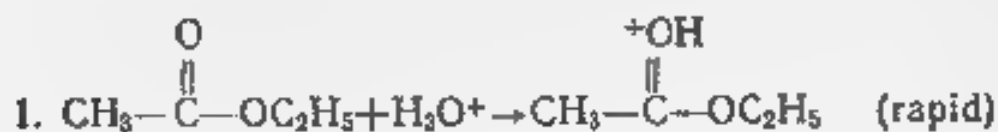
$v_0, cat$	$v_0, cat$		$v_0, cat (8\% NaCl)$	$v_0, cat (12\% NaCl)$
	8% NaCl	12% NaCl	$v_0, cat$	$v_0, cat$

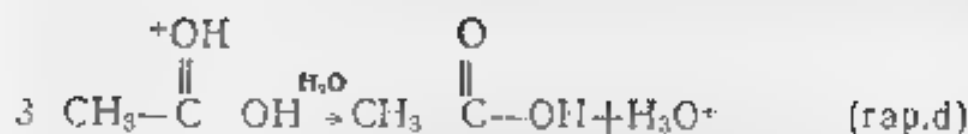
## Lucrarea 4

### Hidroliza acetatului de etil în mediu acid

Scopul lucrării: determinarea vitezei și dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului  $H_3O^+$ ; determinarea ordinului de reacție; a constantelor de viteză ale proceselor catalizate  $k_{cat}$  și necatalizate  $k_{necat}$ ; a valorilor  $\Delta E$ ,  $E_{cat}$  și  $E_{necat}$ ; a constantei specifice acide  $k_{H_3O^+}$ ; a influenței forței ionice și dependenței  $k_{cat}$  de forța ionică

Procesul de hidroliză a acetatului de etil în mediu acid decurge în câteva trepte (schema generală e prezentată în pag. 262):





Viteza de reacție este determinată de treapta a doua a procesului. Deoarece în soluții diluate de apă  $[\text{H}_2\text{O}]$  în timpul reacției nu se schimbă esențial (este aproximativ constantă), se poate scrie:

$$v = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_t [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.320})$$

unde  $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$  este constanta de viteză de cataliză prin  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Când procesul de hidroliză are loc la un pH constant

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (\text{II.321})$$

unde

$$k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.322})$$

În acest caz cinetica procesului poate fi apreciată ca la reacții de ordinul unu (pseudomonomoleculare) și, deci:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{\text{ac}}^0}{C_{\text{ac}}^0 - C_x} \quad (\text{II.323})$$

unde  $C_{\text{ac}}^0$  și  $(C_{\text{ac}}^0 - C_x)$  reprezintă concentrațiile inițială a acetatului de etil și, corespunzător, la timpul  $t$ .

Valoarea constantei  $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$  poate fi calculată prin determinarea dependenței  $k = f([\text{H}_3\text{O}^+])$ :

$$\lg k = \lg k_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.324})$$

În timpul reacției se formează acidul acetic, concentrația fiind echivalentă cantității esterului transformat. Concentrația acidului (iar la rândul lor  $C_{\text{ac}}^0$  și  $C_x$ ) poate fi determinată prin metoda de titrare a soluției reactante cu hidroxid de concentrație cunoscută.

Notând volumele de soluție de hidroxid consumate la titrarea probelor luate din mediul de reacție la timpurile  $t = 0$ ,  $t$  și la sfârșitul reacției prin  $V_0$ ,  $V_t$  și  $V_\infty$ , se poate scrie:

$$C_{\text{ac}}^0 = \text{const} (V_\infty - V_0) \quad (\text{II.325})$$

$$(C_{\text{ac}}^0 - C_x) = \text{const} (V_\infty - V_t) \quad (\text{II.326})$$

Introducând (II.325) și (II.326) în (II.323), se obține:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \quad (\text{II.327})$$

sau

$$\lg (V_\infty - V_t) = -\frac{kt}{2,303} + \lg (V_\infty - V_0) \quad (\text{II.328})$$

Ecuația (II.328), prezentată sub forma grafică:

$$\lg (V_{\infty} - V_t) = f(t),$$

permite calculul valorii  $k$  fără determinarea în prealabil a valorii  $V_0$  ( $\lg \alpha = -k/2,303$  sau  $k = 2,303 \lg \alpha$ ). Extrapolarea dreptei până la intersecție cu ordonata avantajează calcularea lui  $V_0$ , deoarece când  $t=0$

$$\lg (V_{\infty} - V_t) = \lg (V_{\infty} - V_0) \quad (\text{II.329})$$

Valoarea  $V_0$  poate fi calculată și prin determinarea volumului pe bază  $V'$  consumat la titrarea probei de acid pur folosit în reacție:

$$V_0 = V' V_{H_3O^+} / (V_{H_3O^+} + V_{ac}) \quad (\text{II.330})$$

unde  $V_{H_3O^+}$  și  $V_{ac}$  prezintă volumele probelor de acid și ester folosite în reacție

Pentru calculul valorii  $[H^+]$  poate fi folosită expresia:

$$[H^+] = C_{H_3O^+} V_{H_3O^+} / (V_{H_3O^+} + V_{ac}) \quad (\text{II.331})$$

unde  $C_{H_3O^+}$  este concentrația inițială a acidului determinată prin titrare cu hidroxidul de concentrație cunoscută.

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț, vas de reacție și agitator magnetic (figura II.27), HCl (1 mol/l), NaOH sau KOH de concentrație precisă (1 mol/l), acetat de etil, soluție de fenolftaleină

1. Studiul influenței catalizatorului  $H_3O^+$  în procesul de hidroliză a acetatului de etil și determinarea valorii  $\Delta E$ . A. Determinarea constantei de viteză în prezența catalizatorului  $k_{cat}$ . 1. Se determină volumul de NaOH ( $V'_0$ ) de concentrație cunoscută consumat la titrarea a trei probe de 10 ml de acid clorhidric pur folosit pentru reacție (în prezența fenolftaleinei) și se calculează concentrația acidului  $C_{H_3O^+}$  cu expresia

$$V'_0 \text{ 1 mol/l} = 10 \cdot C_{H_3O^+} \quad (\text{II.332})$$

2. În vasul de reacție (cu volumul de 100 cm<sup>3</sup>) se introduc 80 ml soluție de HCl (1 mol/l). Vasul se astupă cu un dop și soluția se termostatează (temperatura cuprinsă între 298 K până la 318 K este indicată de profesor) 15–20 min (agitatorul magnetic se pune în funcțiune imediat după introducerea soluției de HCl)

3. După termostatare, în vasul de reacție se introduc 2–3 ml (după indicația profesorului) de acetat de etil (măsurat precis cu microbiureta). Acest moment se consideră începutul reacției

4. Se pregătesc 6 baloane conice cu volumul de 50 cm<sup>3</sup> în care se introduc câte 10 ml de apă distilată răcită până la 280–283 K



(pentru ca la introducerea probei în aceste baloane să se frâneze efectiv procesul de hidroliză).

5. În decursul reacției se iau probe la fiecare 10 min (2 probe), 20 min (2 probe), 30 min (2 probe), care se introduc în baloanele cu apă rece și imediat prin titrare se determină  $V_t$ .

6. Pentru determinarea valorii  $V_\infty$ , 20 ml de amestec de reacție se transferă într-un balon conic, se astupă cu un dop și se introduce pe 60 min într-un vas cu apă fierbinte (363 K) înainte de a determina prin titrare valoarea  $V_\infty$ , soluția se răcește până la temperatura la care se efectuează experiența.

În baza datelor experimentale se calculează  $V_0$  (II.330) și  $k$  (II.327). Valorile  $k_{cat}$  și  $V_0$  pot fi determinate și prin metoda grafică (prin folosirea expresiilor (II.328) și (II.329) prezentate sub forma grafică). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.56.

**B. Determinarea constantei de viteză în absența catalizatorului  $k_{necat}$ .** Prin moduri descrise în p. A (luând în locul acidului clorhidric apă distilată dublu) se determină  $k_{necat}^*$  (se folosește aceeași concentrație de acetat de etil, reacția se efectuează la aceeași temperatură, probele se iau la fiecare oră. Pentru calcule se folosește valoarea  $V_\infty$  determinată în p. A). La efectuarea acestor lucrări concentrația hidroxidului folosit trebuie să fie de  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

**C. Determinarea valorii  $\Delta E$  (reducerea energiei de activare în prezența catalizatorului)** Prin modul descris în p. A și p. B se determină valorile  $k_{cat}$  și  $k_{necat}$  (la aceeași temperatură). Deoarece  $k_{necat} = A_1 \cdot e^{-E_{necat}/RT}$ , iar

$$k_{cat} = A_2 \cdot e^{-E_{cat}/RT}$$

prin admitere că valorile  $A_1$  și  $A_2$  nu diferă esențial ( $A_1 \approx A_2$ ) se poate scrie:

$$k_{cat}/k_{necat} = e^{\Delta E/RT} \quad (II.333)$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Din expresia (II.333) se calculează  $\Delta E$ , care reprezintă scăderea energiei de activare în prezența catalizatorului, cu o oarecare aproximație (deoarece înlocuim acetatul de etil și în absența acidului este catalizată și de ioni  $H_3O^+$ , care se formează prin disocierea apei).

**D. Determinarea valorilor  $E_{cat}$  și  $E_{necat}$ .** Prin modul descris în p. A se determină valorile  $k_{cat}$  la diferite temperaturi (de la 293 K până la 323 K). În baza acestor date prin metoda grafică (figura II.11) sau cu expresia (II.81) se calculează  $E_{cat}$ .  $E_{necat}$  se determină utilizând expresia:

\* Valoarea  $k_{necat}$  determinată desigur nu poate fi considerată exactă, deoarece s-a folosit concentrația apei ca catalizator deoarece procesul de hidroliză are loc în mai multe trepte, iar pe de altă parte în soluții apase sunt, deși în cantități mici, ioni de  $H_3O^+$  (catalizator).

tate cu cele obținute în absența NaCl (în aceleași condiții, se determină efectul salin).

Pentru determinarea dependenței valorii constantei efective de viteza de forța ionică se obțin succesiv datele experimentale și se calculează valorile constantelor medii de hidroliză ale acetatului de etil în prezența a trei—cinci concentrații diferite de clorură de sodiu (de la 0,5 mol/l până la 2 mol/l și sunt indicate de profesor).

Datele experimentale și calculele se introduc în tabelele II 56, II 57.

#### V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta V}{V_t' - V_t'} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (\text{II.336})$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta V}{(V_{\infty} - V_0)2,303 \lg(V_{\infty} - V_0)} + \frac{2\Delta V}{(V_{\infty} - V_t)2,303 \lg(V_{\infty} - V_t)} \quad (\text{II.337})$$

#### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 56 Constanta de viteză a reacției catalizate  $k_{cat}$

... ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l,

... ml acetat de etil,

$T = \dots K$ .

$t$ , min	$V_t$ , ml	$V_{\infty}$ , ml	$V_0$ , ml	$V_{\infty} - V_t$ , ml	$V_{\infty} - V_0$ , ml	$k(k_{cat})$		$k_{med. cat.}$	$\Delta k_m/k, \%$
						calc	graf		

Tabelul II 57 Constanta de viteză a reacției necatalizate  $k_{necat}$

$t$ , min	$V_t$ , ml	$V_{\infty}$ , ml	$V_0$ , ml	$V_{\infty} - V_t$ , ml	$V_{\infty} - V_0$ , ml	$k(k_{necat})$		$k_{med. necat.}$	$\Delta k_m/k, \%$
						calc	graf.		

Tabelul II 58 Scăderea energiei de activare

$T = \dots K$ .

... ml acetat de etil

$k_{cat} (medie)$		$\Delta E =$
$k_{necat} (medie)$		

**Tabelul 11.59. Energia de activare**

. ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l,  
 .. ml acetat de etil,  
 $T = \dots$  K.

$T, K$		$E_{a \text{ gra}} =$ $E_{a \text{ m}} =$
$k_m$		
$E_{a \text{ calc}}$		

Se trasează graficele:  $\lg(V_{\infty} - V_t) = f(t)$ ;  $\lg k = f(1/T)$ .

**Tabelul 11.60. Viteză de reacție  $v_0$**

ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l,  
 ml acetat de etil,  
 $T = \dots$  K  
 Volumul amestecului de reacție  $V_r = \dots$  ml

$t, \text{min}$	
$V_t, \text{ml}$	
$v_t, \text{mol/l} \cdot \text{s}$	
$v_0 = \dots \text{mol/l} \cdot \text{s}$	

Se trasează graficul  $v_t = f(t)$ .

**Tabelul 11.61. Ordinul de reacție în raport cu  $C_{H_2O^+}$**

$C_{H_2O^+}, \text{mol/l}$		$n_{\text{gra}} =$  $n_{\text{calc}} =$
$\lg C_{H_2O^+}$		
$v_0, \text{mol/l} \cdot \text{s}$		
$\lg v_0$		

Se trasează graficul  $\lg v_0 = f(\lg C_{H_2O^+})$

Tabelul II.62. Constanta specifică acidă

$C_{H_2O^+}$ , mol/l		$\lg k_{H_2O^+} = \dots$  $k_{H_2O^+} = \dots$
$k_{cat}$		
$\lg k_{cat}$		

Se trasează graficul  $\lg k = f(\lg C_{H_2O^+})$ .

Tabelul II.63. Efectul salin

. ml soluție de HCl cu concentrația de      mmol/l  
ml acetat de etil;  
 $T =$       K

NaCl mol/l	0	0,5	1,0	1,5	2,0
I					
$k_m$					
$\lg k_m$					

Se trasează graficul  $\lg k = f(I)$ .

D. Cataliza omogenă  
prin ion. ai metalelor tranziționale  
și combinațiile lor complexe

## Lucrarea 1

Cataliza omogenă prin compuși complecși  
de bicarbonat de mangan (II)

Scopul lucrării: studierea proprietăților catalitice ale compușilor complecși de bicarbonat de mangan (II) la descompunerea peroxidului de hidrogen și de oxidare la indigo carmin. Stabilirea mecanismului de descompunere a  $H_2O_2$  în sistemul  $Mn(II)-HCO_3^- - H_2O_2$ .

Ecuatia globală de descompunere a peroxidului de hidrogen se prezintă sub forma



În lipsa catalizatorilor acest proces, practică, nu decurge (descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  are loc sub acțiunea luminii de aceea peroxidul se păstrează în vase întinsecate). În prezența catalizatorului (ionilor metalici  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și a diferiților compuși complecși  $\text{FeTrien}^{3+}$ ,  $\text{MnDipy}_2^{2+}$ ,  $\text{Mnphen}_2^{2+}$ ,  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$  și al. a) are loc descompunerea efectivă a  $\text{H}_2\text{O}_2$  la temperatura camerei și presiune normală.

Unul din cei mai eficienți catalizatori ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediul neutru este bicarbonatul de mangan. În sistemul  $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$  descompunerea catalitică omogenă a peroxidului are loc când:

$$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \leq [\text{Mn}^{2+}] \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$0,1 \text{ mol/l} \leq [\text{HCO}_3^-] \leq 0,4 \text{ mol/l} \text{ și } 7,0 \leq \text{pH} \leq 8,5.$$

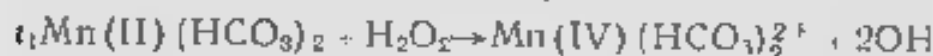
Ecuatia cinetică generală a acestui proces poate fi reprezentată sub forma

$$v_{\text{exp}}^{\text{O}_2} = k \frac{[\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^{0,5}} \quad (\text{II.338})$$

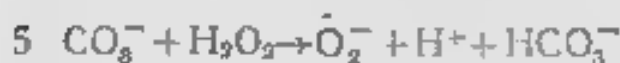
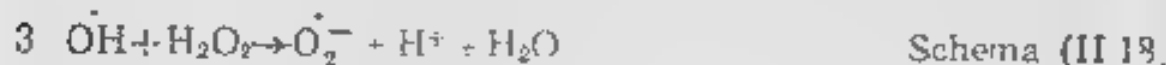
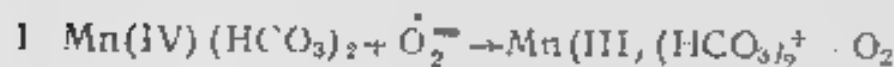
unde  $k$  este constanta aparentă de viteză de reacție.

Procesul decurge ca o reacție în lanț linar, care include următoarele stadii

Inițierea,



Propagarea



Terminarea,



Deoarece unul din produsele reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen este oxigenul molecular la studierea cinetică,

acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică. În decursul reacției se generează radicali liberi  $\text{OH}^\cdot$  și  $\text{O}_2^\cdot$ , procesul are loc ca o reacție în lanț. Pentru stabilirea mecanismului unor astfel de procese poate fi folosită metoda cu inhibitori.

La întotdeauna sistemul  $\text{Mn(II)} - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$  a diferitelor științe organice (în special indicaorii organici colorați), are o oxidare lor eficientă (cu radicali  $\text{OH}^\cdot$  și ioni  $\text{Mn(IV)}$ ).

Ca rezultat în decursul reacției concentrația substanței se micșorează, ceea ce cauzează micșorarea corespunzătoare a densității optice a amestecului de reacție. Deci pentru studierea cinetică a unor astfel de procese poate fi folosită metoda spectrofotometrică.

### Metodele de cercetare

1. Metoda volumetrică. Acesta metoda se folosește la studierea cinetică a reacțiilor care dau naștere la gaze (produsul este gaz  $\text{O}_2$  la descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Experimentul se efectuează într-un vas de reacție 2 termostatat (figura 1141), care este legat de o buclă de gaz 5 cu vas comunicant 6.

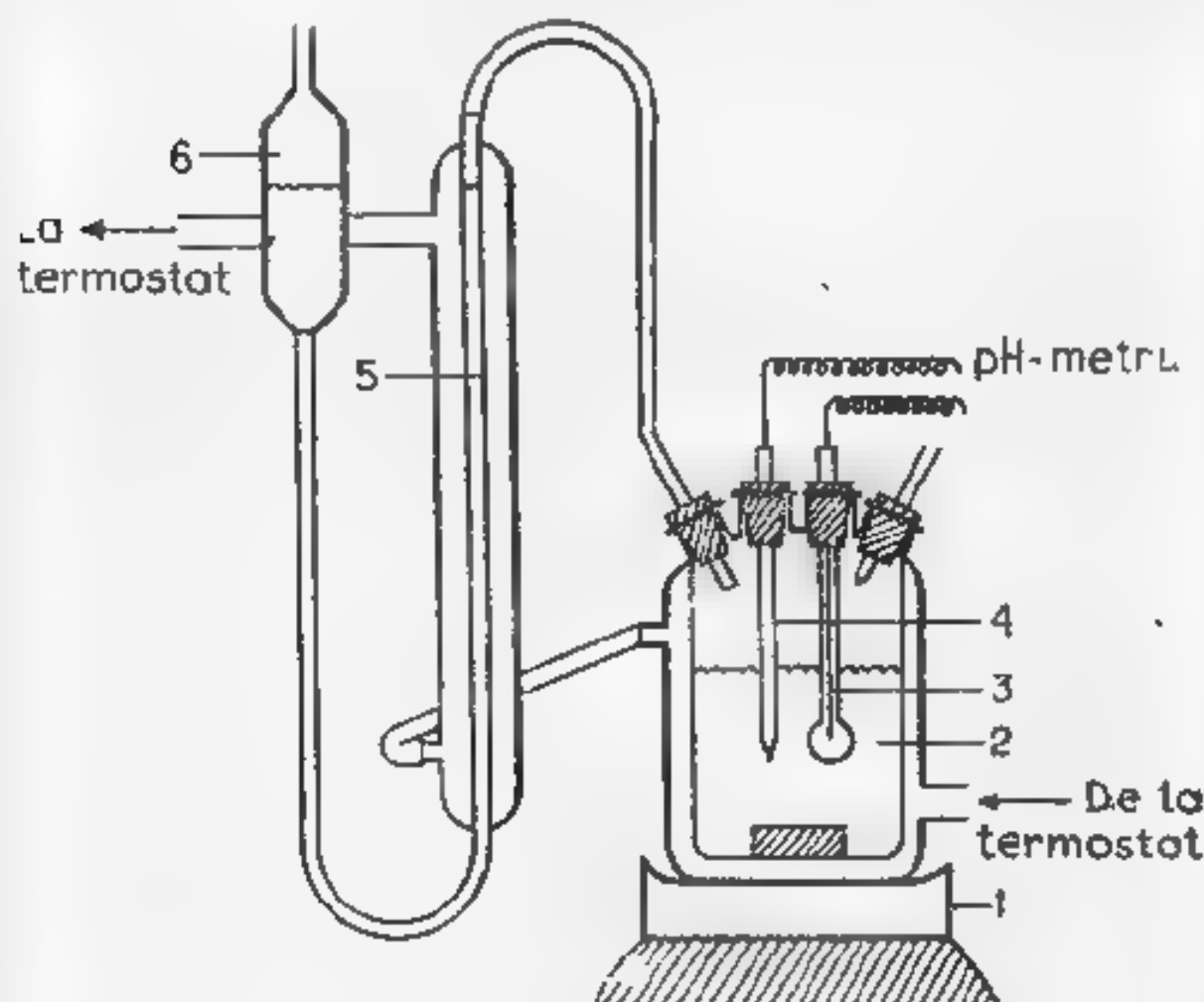


Fig. 1141 Schema instalației pentru studiul cinetic al reacțiilor prin metoda volumetrică

1 — agitator magnetic, 2 — vas de reacție termostatat, 3, 4 — electrozii pH-metrului, 5 — buclă de gaz, 6 — vas comunicant

Amestecul de reacție se omogenizează cu agitatorul magnetic 1. Construcția vasului de reacție permite de a introduce în mediul de reacție electrozii 3, 4 pentru controlul pH-ului în decursul reacției. Studiul cinetic este precedat de verificarea etanșității instalației (se închid toate orificiile vasului de reacție cu dopuri și se schimbă poziția vasului comunicant, dacă instalația este etanșă, nivelul lichidului din bureta 5 se va schimba încet, iar peste un interval de timp acest nivel va înceta să se mai schimbe, fără a se egala cu nivelul din vasul comunicant). După aceasta unul din dopuri (cu care a fost astupat orificiul vasului de reacție) se scoate iar în vasul de reacție se introduce cu pipeta gradată volumul calculat de soluție de catalizator (sau aparține volumului de soluție de ligand și apoi de ion. 1 metal). Apoi se pun în funcțiune termostatul și agitatorul magnetic. Peste 7-10 min., necesare pentru termostatarea amestecului de reacție (temperatura de la 293 K până la 308 K este ridicată de un esor) în vasul de reacție se introduce volumul calculat de  $H_2O_2$ . Acest moment se considera drept începutul reacției, de aici concomitent se pune în funcțiune cronometrul, se astupă repede orificiul vasului de reacție și cu ajutorul vasului comunicant 6 se echilibrează nivelul lichidului în bureta gradată 5, se stabilește nivelul zero al lichidului - nivelul «zero». Apoi în decursul reacției, la anumite intervale de timp (15, 30, 60 s, în funcție de viteza de eliminare a gazului din mediul de reacție) se determină (după nivelul lichidului în bureta gradată prin echilibrare cu vasul comunicant 6) volumul de gaz  $V_m^{O_2}$ ,  $cm^3$  (în cazul cercetat oxigen) eliminat. Experimentul se întrerupe peste 6-8 min. Fiecare experiență (cu anumite concentrații ale reactanților) se repetă de 3 ori și se determină valorile medii ale volumului de gaz eliminat  $V_m^{O_2}$ . În baza datelor se trasează curba cinetică de eliminare a gazului  $V_m^{O_2} = f(t)$  (figura II 42,

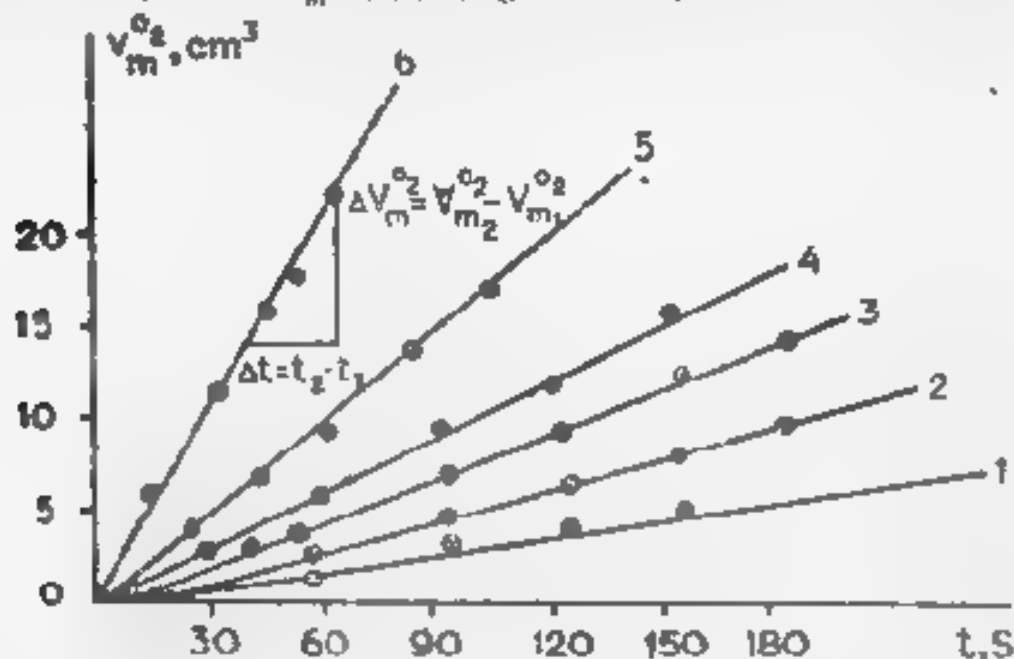


Fig II 42 Dependența  $V_m^{O_2} = f(t)$

$\lambda_{\max}$  pentru substratul cercetat) Experiența se întrerupe peste 6 - 8 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, iar în baza valorilor  $A_m$  obținute se trasează graficul  $A_m = f(t)$

**III. Metoda cu inhibitori.** Această metoda se aplică la stabilirea mecanismului reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen, cât și la studierea mecanismului de oxidare în faza lichidă a hidrocarburilor. Esența metodei constă în faptul că la introducerea în mediu de reacție a unui donor subțiri, acceptori, de radicali (naștioni) viteza de reacție în cazul când procesul decurge ca o reacție lanț radicalică se însoțește de o înfrânare sau are loc frânarea deplină a reacției de descompunere a  $H_2O_2$  și formarea de  $O_2$ . Timpul de frânare a reacției în acest caz nu este numită perioada de inducție. Astfel de acțiune a inhibitorilor este cauzată de faptul că ei acceptori sau donori rup lanțul de reacție, ceea ce cauzează întreruperea lanțului. Frânarea reacției are loc până la consumarea completă a radicalilor inițiatori de reacție. După aceasta viteza de reacție se restabilește și devine egală cu viteza de reacție la aceleași concentrații de reactivi în absența inhibitorului. Deci, mărimea perioadei de inducție este direct proporțională cu concentrația inhibitorului introdus în mediul de reacție. La folosirea metodei cu inhibitori viteza de mișcare se determină prin expresiile:

$$v_i = \frac{[Ih]_0}{t_i} \quad (II.341)$$

unde  $[Ih]_0$  - concentrația molară a inhibitorului introdus în mediul de reacție,  $t_i$  - perioada de inducție (timpul de frânare a reacției în prezența inhibitorului)  $f$  - efectivitatea inhibitorului, egală cu numărul de lanțuri întrerupte de o moleculă de inhibitor (de regulă  $f=1$  sau 2);

$$v_i = \frac{\Delta[Ih]}{\Delta t_i} = 1/tg \alpha \quad (II.342)$$

unde  $\Delta[Ih] = [Ih]_2 - [Ih]_1$ , diferența concentrațiilor de inhibitori folosite în reacție  $\Delta t_i = t_{i2} - t_{i1}$ , diferența corespunzătoare a perioadelor de inducție. Valorile  $\Delta[Ih]$  și  $\Delta t_i$  sau  $tg \alpha$  se determină, de obicei, din graficul  $t_i = f([Ih])$ .

Prin intermediul inhibitorilor specifici la studierea mecanismului reacției de descompunere catalitică omogenă a  $H_2O_2$ , când procesul decurge ca o reacție lanț linară, se poate stabili natura radicalilor care se obțin și în ce ordine se produc în sistemul cercetat. Acceptori specifici de radicali OH sunt paramitrozodimetilanilina, timinul, alcoolul, iar de radicali  $O_2$  ( $HO_2$ ) tetraantrometanul, acidul ascorbic și a.

#### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura II.41); fotocolorimetru (CFC-2);



soluții de  $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l),  $\text{NaHCO}_3$  (1 mol/l\*),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2-4 mol/l), indigo carmin ( $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l), parantrozodimetilamina ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ \*\*.

**I. Stabilirea activității catalitice a compușilor complecși de bicarbonat de mangan(II).** În vasul de reacție termostatat (figura 1141) se introduce succesiv cantitățile calculate de soluții tampon  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , de  $\text{HCO}_3^-$  ( $y$ , ml) și  $\text{MnCl}_2$  ( $z$ , ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 7-10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se introduce cantitatea calculată de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m$ , ml). Acest moment se consideră începutul reacției, deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul și repede se astupa orificiul vasului de reacție (modul de lucru este descris la metoda volumetrică). Măsurarea volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s timp de 5-6 min. Fiecare experiență se repetă de 3-4 ori iar datele experimentale obținute ( $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ) se introduc în tabelul 1164 și se prezintă sub formă grafică (vezi figura 1142).

Volumul amestecului de reacție este, de obicei, de 25 ml. Deci  $x + y + z + m = 25$  ml. Valorile volumelor de soluție de reactanți se calculează pornindu-se de la concentrația inițială și de la cea care trebuie să fie în mediul de reacție, ținând cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție este de 25 ml. De exemplu,  $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l, iar când în mediul de reacție concentrația ionilor de mangan trebuie să fie  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l ( $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) în vasul de reacție se introduce 2,5 ml de soluție inițială de ioni de mangan(II), deoarece

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]_0 \cdot 25}{[\text{Mn}^{2+}]_r} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 25}{1 \cdot 10^{-6}} = 2,5 (\text{ml})$$

Se recomandă efectuarea experiențelor folosind următoarele concentrații de reactanți:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l; | $z = 2,5$ ml     |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3$ mol/l;                | $y = 7,5$ ml     |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ mol/l,          | $m = 1,25$ ml*** |
| pH = 7,09;                                     | $x = 13,75$ ml   |
| 2. $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6}$ mol/l; | $z = 5$ ml       |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3$ mol/l;                | $y = 7,5$ ml     |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ mol/l;          | $m = 1,25$ ml*** |
| pH = 7,09,                                     | $x = 11,25$ ml   |

\* Pentru prepararea soluțiilor calculate de substanță necesită se dizolve în soluție tampon cu pH-ul de 7,09.

\*\* Pentru prepararea soluției tampon cu pH = 7,09 sunt necesare 11,66 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  și 1 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  la 1 l de soluție iar pentru soluție tampon cu pH = 7,5 corespunzător de 10,54 g și 2,86 g.

\*\*\* Calculele s-au efectuat în baza  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2$  mol/l.

- |   |                         |
|---|-------------------------|
| 3. $[Mn^{2+}] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l};$ | $z = 7,5 \text{ ml}$    |
| $[HCO_3^-] = 0,3 \text{ mol/l};$                | $y = 7,5 \text{ m.}$    |
| $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l},$                 | $m = 1,25 \text{ ml}^*$ |
| $pH = 7,09,$                                    | $x = 8,75 \text{ ml}$   |

Viteza de reacție  $v_t^{O_2}$  se calculează prin expresia (11.39). Din graficul  $v_t^{O_2} / t$ , prin extrapolarea dreptei la ordonată (când  $t = 0$ ), se determină viteza inițială de reacție  $v_0^{O_2}$ , vezi figura 11.31.

Pentru a ne convinge de efectul catalitic al complexilor de bi carbonat de mangan(II), se efectuează încă două experiențe.

În prima se introduce succesiv în vasul de reacție toți reactanții în starea de soluție  $HCO_3^-$  (în locul soluției de  $HCO_3^-$  se introduce același volum de soluție tampon). În a doua se introduce succesiv toți reactanții în starea de soluție de  $Mn^{2+}$  (în locul soluției de  $MnCl_2$  se introduce același volum de soluție tampon).

În ambele experiențe, care se efectuează prin modul descris mai sus, se determină volumul de gaz eliminat la 5 min de la începutul reacției. Acest volum se compară cu cel obținut la același interval de timp când în momentul de reacție au fost adăugate ambele soluții (de  $HCO_3^-$  și  $Mn^{2+}$ ) și toți ceilalți reactanți.

În baza acestor rezultate se conchide asupra rolului complexului de bi carbonat de mangan(II) în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

**11. Determinarea dependenței vitezei inițiale de reacție de concentrația ionilor de  $Mn^{2+}$ .** Ordinul de reacție în raport cu  $[Mn^{2+}]_0$ . Prin model descris în p. 1 se determină  $v_0^{O_2}$ ,  $v_t^{O_2}$  și  $v_0^{O_2}$  pentru patru concentrații inițiale diferite de  $Mn^{2+}$  (se recomandă a lua concentrațiile ionilor de mangan(II) în intervalul de la  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  până la  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ . Concentrațiile sunt indicate de profesor).

Unele din variantele posibile

1.  $[Mn^{2+}]$ , mol/l,  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-6}$   
 $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $[HCO_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$ ,  $pH = 7,09$
2.  $[Mn^{2+}]$ , mol/l,  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-6}$   
 $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol/l}$ ,  $[HCO_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$ ,  $pH = 7,09$
3.  $[Mn^{2+}]$ , mol/l,  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-6}$   
 $[H_2O_2] = 0,2 \text{ mol/l}$ ,  $[HCO_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$ ,  $pH = 7,09$

Variantele 4-6. Aceleași concentrații de ioni de mangan, peroxid de hidrogen și  $HCO_3^-$ , iar pH-ul de fiecare dată este de 7,6.

Variantele 7-12. Aceleași cantități de ioni de mangan, peroxid de hidrogen, iar  $[HCO_3^-] = 0,5 \text{ mol/l}$  (la variantele 7-9  $pH = 7,09$ , iar la variantele 10-12,  $pH = 7,6$ ).

\* Calculul s-a efectuat la baza  $[H_2O_2]_0 = 2 \text{ mol/l}$

Sunt posibile și multe alte variante, când se iau alte concentrații inițiale de ioni de  $Mn^{2+}$ .

Datele experimentale și cele calculate se introduc sub forma de tabel (II 64). În baza acestor rezultate prin metoda grafică ( $lg v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$ ) sau prin metoda celor două linii (vezi p. 11) se

$$\gamma = \frac{lg v_{0,2}^{O_2} - lg v_{0,1}^{O_2}}{lg [Mn^{2+}]_{0,2} - lg [Mn^{2+}]_{0,1}}$$

se determină ordinul de reacție în raport cu  $[Mn^{2+}]$  (vezi lucrarea 4.1, pag. 284).

Datele obținute se introduc în tabelul II 65 și se prezintă sub forma grafică ( $lg v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$ ).

III. Determinarea dependenței vitezei inițiale de reacție de concentrația ligandului ( $HCO_3^-$ ). Ordinul de reacție în raport cu  $[HCO_3^-]$ . Prin moduri descrise în p. I se determină  $v_m^{O_2}$ ,  $v_f^{O_2}$  și  $v_0^{O_2}$  pentru patru diferite concentrații inițiale ale  $HCO_3^-$  (0,2 mol/l, 0,3 mol/l, 0,30 mol/l, 0,35 mol/l). Concentrațiile inițiale ale celor alți reactanți, în această serie de experimente, sunt constante și pot fi următoarele:

$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} < [Mn^{2+}] < 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $0,05 \text{ mol/l} < [H_2O_2] < 0,35 \text{ mol/l}$ , pH = 7,09 sau 7,50 (varind aceste concentrații, pot fi alocate un număr oarecare de mări și micșorări).

Datele experimentale și cele calculate se introduc sub formă de tabel (II 64). În baza acestor date prin metoda grafică ( $lg v_0^{O_2} = f(lg [HCO_3^-]_0)$ ) sau prin metoda celor două linii (vezi p. 11) se determină ordinul de reacție în raport cu  $[HCO_3^-]_0$ .

Datele obținute se introduc în tabelul II 66 și se prezintă sub forma grafică ( $lg v_0^{O_2} = f(lg [HCO_3^-]_0)$ ).

În baza datelor obținute în p. II, III, se apreciază compoziția compuşilor complecși care catalizează procesul cercetat.

De asemenea (prin moduri descrise în p. II-III) se poate determina ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]_0$  (concentrația peroxidului poate să se schimbe în intervalul de la 0,05 mol/l până la 0,35 mol/l) și în raport cu  $[H^+]$  (experimenta se efectuează la diferite valori ale pH-ului de la 7,09 pînă la 8,0). În baza acestor date, cât și a celor obținute în p. II, III se poate scrie ecuația cinetică fundamentală a reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen în sistemul  $Mn(II) - HCO_3^- - H_2O_2$ , care se compară cu cea propusă în literatură (vezi expresia (II 338)).

IV. Stabilirea mecanismului de reacție prin metoda cu inhibitori. I. Pentru anumite concentrații de reactanți (se alege una din variantele propuse în p. I sau II, care se indică de profesor), prin metoda descrisă în p. I, se determină viteza de reacție  $v_0^{O_2}$  în absența și prezența a trei concentrații diferite de paranitrozodimetilanilină (pnidmă) — acceptor de radicali  $\dot{O}_2$ . Concentrația pnidmei poate să varieze de la  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  pînă la  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (concentrațiile con-

crește sunt indicate de prof.  $\epsilon_{440}$  al indigoului (pndma) se adaugă în mediul de reacție anumele de reacție la care peroxidul de hidrogen (în acest caz volumul total de reacție este de asemenea de 25 cm<sup>3</sup>, deci în cazul de reacție se adaugă în volumul mai mic de soluție tampon). Datele experimentale se prezintă sub formă de tabel (II.64) și grafic ( $v_0^{O_2} = f(t)$ ). Prin metoda grafică se determină perioada de inducție iar prin expresia (II.342), viteza de inițiere.

Datele care date se prezintă în tabelul II.67.

2. Se efectuează titlul cu același concentrații de reactanți ca și în p. 1 și de circa 25 cm<sup>3</sup> de reacție se determină (prin metoda spectrofotometrică  $\lambda = 440$  nm,  $\epsilon_{440} = 3.42 \cdot 10^4$  l/mol cm) modificarea concentrației pndma în decursul reacției (modul de lucru vezi în p. 63). Se realizează o serie de op. c. a amestecului de reacție când  $\lambda_{max} = 440$  nm, fiecare 60 s în decurs de 5-6 min de la începutul reacției. Datele obținute se introduc în tabelul II.68 și se prezintă sub formă grafică ( $A = f(t)$ ). În baza acestor date se determină viteza de transformare a pndma  $v_1$  (pndma).

$$v_1(\text{pndma}) = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon_{440} l} \quad (\text{II.343})$$

unde  $\Delta A = A_2 - A_1$  — variația densității optice a amestecului de reacție în timpul  $\Delta t = t_2 - t_1$  s,  $\epsilon_{440}$  — coeficientul de extincție al pndma;  $l$  — grosimea cuvei, cm.

Din graficul  $v_1(\text{pndma}) = f(t)$  se determină viteza inițială de transformare a pndma  $v_0(\text{pndma})$ .

Valoarea  $v_0(\text{pndma})$ , care este, de fapt, egală cu viteza inițială a procesului de descompunere catalitică a  $\text{H}_2\text{O}_2$  în sistemul cercetat se suprapune cu valoarea vitezei de inițiere, determinată în p. 1.

În continuare se calculează lungimea lanțului cinetic  $v$ .

$$v = \frac{v_0^{O_2}}{v_0(\text{pndma})} = \frac{v_0^{O_1}}{v_1}$$

V. Fundamentarea ecuației cinetice conform mecanismului de descompunere catalitică a  $\text{H}_2\text{O}_2$  în sistemul  $\text{Mn(II)} - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$  (schema (II.18)) sugerat de rezultatele experimentale. În acest caz se folosește ecuația cinetică generală obținută în mod experimental sub forma

$$v_{\text{exp}}^{O_2} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^{2+0} [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^{0.5}} \quad (\text{II.344})$$

Demonstrarea se efectuează prin folosirea metodei concentrațiilor staționare. Se ia în considerație că procesul decurge în lanț linear, iar în condiții de staționaritate  $v_i = v_t$  (viteza de terminare sau suma vitezelor de terminare este egală cu viteza de inițiere sau suma vitezelor de inițiere).

VI. Determinarea vitezei de reacție de oxidare a indigoului carmin în sistemul  $\text{Mn(II)} - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$ . Soluția de indigo carmin

(Ic) este de culoare albastră ( $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{615} = 1,02 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ ), iar produși de oxidare sunt incolori. Deci pentru studiul cinetic poate fi aplicată metoda spectrofotometrică (vezi p. 363).

Pentru determinarea vitezei de reacție, în vasul de reacție (figura II 41) se introduc succesiv cantitățile calculate de soluție tampon ( $x$ , ml),  $\text{HCO}_3^-$  ( $y$ , ml),  $\text{MnCl}_2$  ( $z$ , ml) și indigo carmin ( $n$ , ml). Apoi se pun în funcțiune termosatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 8–10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, în vasul de reacție se adaugă volumul calculat de soluție  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m$ , ml). Volumul total de amestec de reacție este de 25 cm<sup>3</sup> ( $x + y + z + n + m = 25 \text{ ml}$ ). Momentul adălgării peroxidului de hidrogen se consideră începutul reacției (concomitent se pornește cronometrul). La fiecare 60 s după începutul reacției, timp de 5–6 min, se iau probe (cu pipeta gradată) din amestecul de reacție, care se introduc repede în cuva de 1 cm și se fac măsurătorile spectrofotometrice. Datele obținute se introduc în tabelul II 69 și se prezintă sub forma grafică ( $A=f(t)$ ).

În baza acestor date prin expresia (II 340) se determină viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin v(Ic) în sistemul  $\text{Mn(II)} - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$ .

Unele din variantele posibile de efectuare a studiului cinetic sunt următoarele:

- |   |                        |
|---|------------------------|
| 1. $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ; | $z = 0,25 \text{ ml}$  |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$ ;                | $y = 7,5 \text{ ml}$   |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;          | $m = 2,5 \text{ ml}$   |
| $\text{pH} = 7,09$ ;                                    | $x = 13,5 \text{ ml}$  |
| $[\text{Ic}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;         | $n = 1,25 \text{ ml}$  |
| 2. $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ; | $z = 0,5 \text{ ml}$   |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$ ;                | $y = 7,5 \text{ ml}$   |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$ ,          | $m = 2,5 \text{ ml}$   |
| $\text{pH} = 7,09$ ;                                    | $x = 13,25 \text{ ml}$ |
| $[\text{Ic}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,         | $n = 1,25 \text{ ml}$  |

În general, viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin poate fi determinată varind concentrațiile în următoarele intervale

$[\text{Mn}^{2+}]$  de la  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  până la  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

$[\text{HCO}_3^-]$  de la 0,1 mol/l până la 0,4 mol/l

$[\text{H}_2\text{O}_2]$  de la 0,05 mol/l până la 0,4 mol/l

$[\text{Ic}]$  de la  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  până la  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  și pH de la 7,1

până la 7,5 (concentrațiile corespunzătoare sunt indicate de profesor)

## VII. Evaluarea erorii măsurărilor.

$$\frac{\Delta v_t^{O_2}}{v_t^{O_2}} = \frac{2\Delta V_m^{O_2}}{V_{m_2}^{O_2} - V_{m_1}^{O_2}} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad (II.345)$$

$$\frac{\Delta v(t_c)}{v(t_c)} = \frac{2\Delta A}{A_2 - A_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad (II.346)$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.64 Activitatea ca alitică a compusului complex de bicarbonat de mangan. Viteza de reacție

$[Mn^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$	$y =$	ml,
$[HCO_3^-] = \dots \text{ mol/l},$	$z =$	ml,
$[H_2O_2] = \dots \text{ mol/l},$	$m =$	ml,
$pH =$	$x =$	ml,
$T = \dots K$		
Volumul de $O_2$ degajat în timp de 5 min:		
în lipsa ionilor de mangan(II) $\dots \text{ cm}^3;$		
în lipsa ligandului $[HCO_3^-] \dots \text{ cm}^3$		

$t, s$	
$V_m^{O_2}, \text{ cm}^3$	
$v_t^{O_2}, \text{ mol/l} \cdot s$	
$v_0^{O_2} = \dots (\text{mol/l} \cdot s),$	
Se trasează graficele $V_m^{O_2} = f(t), v_t^{O_2} = f(t).$	

Tabelul 11.65. Ordinul de reacție în raport cu  $[Mn^{2+}]_0$

$[Mn^{2+}]_0, \text{ mol/l}$	
$\lg [Mn^{2+}]_0$	$n_{calc} =$
$v_0^{O_2}, \text{ mol/l} \cdot s$	
$\lg v_0^{O_2}$	$n_{gral} =$

Tabelul 11.66 Ordinul de reacție în raport cu  $[\text{HCO}_3^-]$

$[\text{HCO}_3^-]$ , mol/l		$n_{\text{calc}} =$
$\lg [\text{HCO}_3^-]$		
$v_0^{\text{O}_2}$ , mol/l s		
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		$n_{\text{grs}} =$

Se trasează graficul  $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{HCO}_3^-])$ .

Tabelul 11.67. Perioada de inducție

$[\text{pndma}]$ mol/l		$v_i = \frac{\Delta [\text{In}]}{\Delta t_i} = 1/\lg \alpha =$
$t_i$ , s		

Se trasează graficul  $t_i = f([\text{pndma}])$ .

Tabelul 11.68. Viteza de inițiere

$\Delta t$ , s		$v_i (\text{pndma}) =$
$\Delta A$		$v_0 (\text{pndma}) =$

Se trasează graficele:  $A = f(t)$ ;  $v_i (\text{pndma}) = f(t)$ .

Tabelul 11.69 Viteza de reacție de oxidare a ind goului carmin

$\Delta t$ , s		$v_i (\text{lc}) =$
$\Delta A$		$v_0 (\text{lc}) =$

Se trasează graficele:  $A = f(t)$ ,  $v_i (\text{lc}) = f(t)$ .

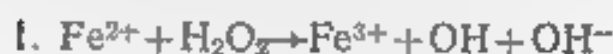
## Lucrarea 2

### Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II)

Scopul lucrării: studiul proprietăților catalitice ale ionilor de fier(II) în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen; stabilirea mecanismului procesului de descompunere a peroxidului în sistemul  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ ; determinarea vitezei de oxidare a hidromagnezonului, și constantei de viteză  $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{LM}}$ .

În anul 80 al secolului trecut s-a stabilit că ionii de fier(II), în mediul acid ( $1 < \text{pH} < 4$ ) catalizează reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. În următorii 100 de ani cinetica și mecanismul acestei reacții au fost studiate de mulți savanți. S-a stabilit că în funcție de raportul  $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  mecanismul procesului include un număr diferit de procese elementare.

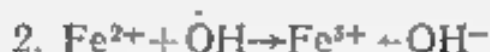
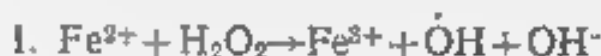
Când  $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 2$ , au loc reacțiile



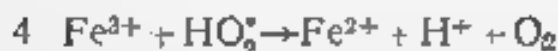
Schema (II.19)

(nu decurge descompunerea catalitică a peroxidului, ci are loc oxidarea de către peroxid a ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  în ioni de  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Când  $0.5 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 < 200$ , schema mecanismului de reacție este următoarea



Schema (II.20)



În acest caz are loc descompunerea catalitică a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , care se desfășoară ca un proces ciclic cu participarea de ioni și radicali.

Când  $200 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 < 1 \cdot 10^4$ , mecanismul procesului include stadiile 1, 3; 4; 5, prezentate în schema (II.20). Reacția, de asemenea, decurge ca un proces ciclic cu participare de ioni și radicali (procesul este catalizat de ioni de fier(II)). Unul din produsele de reacție la descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  este oxigenul (vezi schema (II.20), deci în studiul cineticii, poate fi utilizată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).



Sistemul  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ , cunoscut în literatură ca «reactant Fenton», datorită formării în decursul reacției  $\dot{\text{O}}\text{H}$  (puternici oxidanți mai ales de substanțe organice), este cel mai eficient oxidant în fază omogenă lichidă în mediul acid. Se oxidează, fiind introdus în acest sistem, și huminmagnezonul ( $\text{H}_2\text{LM}$ ). Deoarece  $\text{H}_2\text{LM}$  se caracterizează prin  $\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{514} = 1,22 \cdot 10^4 \text{ l/mol cm}$ , în studiul acestui proces poate fi folosită metoda spectrofotometrică, descrisă în lucrarea D 1 (vezi pag. 363).

Pentru determinarea constantei de viteză  $k_{\text{OH} + \text{H}_2\text{LM}}$  se poate aplica metoda cu acceptori concurenți.

*Metoda cu acceptori concurenți.* În principiu metoda constă în următoarele: să admitem existența a trei reacții concurente (în cazul cercetat mai mulți acceptori concurează la reacția cu radicalii  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ):



și se cunosc constantele  $k_2$  și  $k_1$ , ecuația de calcul al constantei de viteză  $k_1$  este următoarea:

$$1/\Delta C_s = a + \frac{a}{k_1} \left\{ \frac{k_2 [\text{Ih}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{S}]} \right\} \quad (\text{II.347})$$

unde: S — reactantul (substratul) oxidarea cărui se cercetează, Ih — inhibitorul, acceptor de  $\dot{\text{O}}\text{H}$  (acceptor concurent);  $\Delta C_s$  — variația concentrației substratului în decursul reacției în prezența anumitei cantități (cunoscute) de inhibitor (de regulă, timin sau paranitrozodimetilanilină);  $a$  — coeficientul empiric identic pentru substanțele cercetate (se determină în baza datelor experimentale).

Dacă se fac următoarele însemnări:  $1/\Delta C_s = y$ ;

$$a, k_1 = b, \frac{k_2 [\text{Ih}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{S}]} = x,$$

atunci ecuația (II.347) se poate prezenta sub formă:

$$y = a + bx \quad (\text{II.348})$$

(aceasta este ecuația unei drepte). Din graficul  $y = f(x)$  (figura II.44) se pot determina valorile  $a$  (segmentul intersectat de dreapta  $y = f(x)$  din axa ordonatelor) și  $b$  ( $b = \text{tg } \alpha$ , vezi figura II.44), iar apoi se calculează  $k_1 = a/b$ . Deci, pentru determinarea constantei de viteză  $k_1$ , în mod experimental, se stabilește valoarea  $\Delta C_s$  la un anumit interval de timp în prezența diferitelor cantități de Ih când concentrația inițială a peroxidului de hidrogen este cunoscută (în acest scop de regulă, se folosește metoda spectrofotometrică).

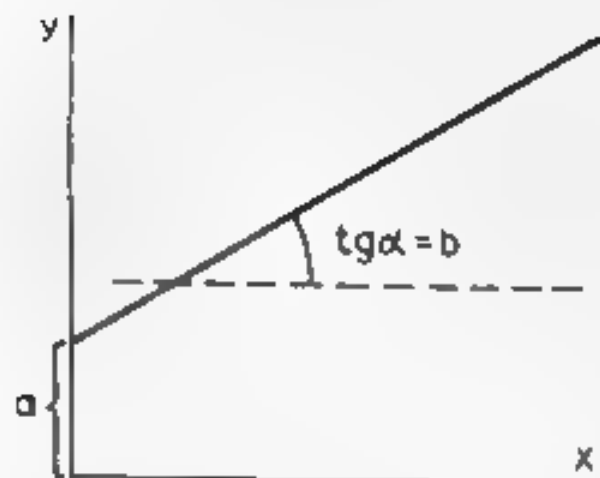


Fig 1144. Dependența  $y=f(x)$

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor catalitice omogene (figura 1141), colorimetru (CI C 2) sau spectrofotometru (specord M 40 sau SF 46), soluții:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \cdot 10^{-1}$  mol/l,  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 mol/l, 0,02 mol/l),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l);  $\text{KSCN}$  (0,35 mol/l în  $\text{HCl}$  cu concentrația de 0,05 mol/l), lumomagnezon ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l), timin ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l);  $\text{HClO}_4$  (2 mol/l)

1. Determinarea vitezei de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II). În vasul de reacție termostatat (figura 1141) se introduce cantitatea calculată ( $x$ , ml) de soluție de fier(II). Concentrația  $\text{Fe}^{2+}$  în mediul de reacție se ia în limita  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $< [\text{Fe}^{2+}] < 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l (concentrația concretă este indicată de profesor). De exemplu, când concentrația ionilor de fier(II) în mediul de reacție trebuie să fie de  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l în vasul de reacție se introduce 0,25 ml ( $x=0,25$  ml) soluție de  $\text{FeSO}_4$  cu concentrația de  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l, deoarece volumul total de amestec de reacție este de  $25 \text{ cm}^3$  ( $V_r=25 \text{ cm}^3$ ).

Apoi în vasul de reacție se adaugă cantitatea calculată de apă distilată dublu ( $y$ , ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Valoarea pH poate varia de la 2,5 până la 3,5 (este indicată de profesor) și se stabilește prin adăugarea unor mici volume soluție de  $\text{HClO}_4$  (controlul se efectuează în mediul de reacție cu ajutorul pH-metrului). Peste 7–10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă cu pipeta gradată volumul calculat ( $m$ , ml) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  poate avea diferite valori în limita  $0,2 \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,6 \text{ mol/l}$  și se indică de profesor).

Se atrage atenție asupra faptului că suma  $x + y + m = 25$  ml, deoarece  $V_r = 25 \text{ cm}^3$ .

Momentul adăugării peroxidului se consideră începutul reacției, deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul și repede se astupă orificiul vasului de reacție (se aplică metoda volumetrică,

vedi pag. 361) Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s în decurs de 6—8 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori. Apoi se calculează valorile medii de volum de gaz degajat  $V_m^{O_2}$  la fiecare interval de timp și în baza acestor date se trasează graficul  $V_m^{O_2} = f(t)$ .

Viteza de reacție  $v_t^{O_2}$  se determină asemănător cu lucrarea D folosind expresia (II 339). În baza graficului  $v_t^{O_2} = f(t)$ , prin extrapolarea dreptei obținute la axa ordonatelor, se determină viteza inițială de reacție  $v_0^{O_2}$  ( $v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$ , când  $t \rightarrow 0$ ).

Variantele posibile de concentrații ale reactanților pentru efectuarea lucrării pot fi:

1.  $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 2,5$  ml, se folosește soluția de  $FeSO_4$  cu concentrația de 0,1 mol/l),  $[H_2O_2] = 0,5$  mol/l ( $m = 6,25$  ml, când se folosește soluția inițială de  $H_2O_2$  cu concentrația de 2 mol/l);  $y = 16,25$  ml;  $pH = 2,5$ ;

2.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 1,25$  ml);  $[H_2O_2] = 0,5$  mol/l  
( $m = 6,25$  ml);  $y = 17,5$  ml;  $pH = 2,5$ .

3.  $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 0,25$  ml);  $[H_2O_2] = 0,5$  mol/l,  
( $m = 6,25$  ml);  $y = 18,5$  ml;  $pH = 2,5$ .

4.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 0,62$  ml),  $[H_2O_2] = 0,2$  mol/l,  
( $m = 2,5$  ml),  $y = 21,88$  ml;  $pH = 2,5$ .

5.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 0,62$  ml),  $[H_2O_2] = 0,3$  mol/l  
( $m = 3,75$  ml);  $y = 20,63$  ml;  $pH = 2,5$ .

6.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 0,62$  ml),  $[H_2O_2] = 0,4$  mol/l,  
( $m = 5$  ml),  $y = 19,38$  ml;  $pH = 2,5$ .

7.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 0,62$  ml);  $[H_2O_2] = 0,5$  mol/l;  
( $m = 6,25$  ml),  $y = 18,13$  ml;  $pH = 2,5$ .

8.  $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $x = 0,62$  ml);  $[H_2O_2] = 0,6$  mol/l,  
( $m = 7,5$  ml),  $y = 16,88$  ml;  $pH = 2,5$ .

Variantele 9—16 pot include aceleași concentrații de  $Fe^{2+}$  și  $H_2O_2$ , dar  $pH = 3,0$ . Variantele 17—24 pot include aceleași concentrații de  $Fe^{2+}$  și  $H_2O_2$ , iar  $pH = 3,5$  etc. Datele obținute și calculate se introduc în tabelul II 70.

II. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de  $[Fe^{2+}]$ . Ordinul de reacție în raport cu  $[Fe^{2+}]$ . Prin modul descris în p. I se determină  $V_m^{O_2}$ ,  $v_t^{O_2}$  și  $v_0^{O_2}$  pentru patru concentrații diferite de  $Fe(II)$  (ca exemplu pot fi utilizate concentrațiile de  $Fe(II)$  indicate în variantele 1, 2, 3, 7 din p. I sau altele indicate de profesor), menținându-se concentrațiile de  $H_2O_2$  și  $H^+$  constante în toate experiențele (pot fi de asemenea folosite cele indicate în variantele 1—3, 7). În baza dependenței obținute  $v_0^{O_2} = f([Fe^{2+}])$  prin metoda grafică, figura II 66, sau metoda ec. celui vânt Hoff (expresia (II 20)), se determină ordinul de reacție în raport cu  $[Fe^{2+}]$ . Datele experimentale se prezintă în tabelele II 70 și II 71.

III. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de  $[H_2O_2]$ . Ordinul

de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$ . Prin modul descris în p. I se determină  $v_0^{O_2}$ ,  $v_m^{O_2}$ ,  $v_i^{O_2}$  și  $v_0^{O_2}$  pentru 4-5 concentrații diferite de peroxid de hidrogen (pot fi folosite cele indicate în variantele 4-8 din p. I sau altele indicate de profesor), menținând concentrațiile ionilor de fier(II) și  $H^+$  constante în toate experiențele. În baza datelor obținute ( $v_0^{O_2} = f([H_2O_2])$ ), ca și în p. II se determină ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$ .

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.70) și se introduc în tabelul II.72.

**IV. Determinarea mecanismului de reacție.** A. Evoluția concentrației ionilor de  $Fe^{3+}$  în timpul reacției. Din schema (II.20) (care redă mecanismul descompunerii peroxidului în sistemul  $Fe^{2+}-H_2O_2$ ) rezultă că în timpul reacției, în sistemul  $Fe^{2+}-H_2O_2$ , se formează ioni de fier(III). Detectarea unor astfel de ioni și determinarea concentrației lor pot fi efectuate prin metoda spectrofotometrică. La baza acestei metode este reacția ionilor de fier(III) cu ioni  $SCN^-$ , care formează compus de culoare roșie. Când concentrația ionilor  $SCN^-$  este mai mare de 0,2 mol/l, în soluție se formează compusii complecși cu sarcină negativă, care se caracterizează prin  $\lambda_{max} = 480$  nm. Pentru determinarea concentrației ionilor de fier(III) se folosește graficul calibrat (figura II.45).

Modul de determinare a ionilor de fier(III) în sistemul  $Fe^{2+}$

$H_2O_2$  este următorul. Se pregătesc 4 pahare de laborator, în care se introduc câte 20 ml soluție acidă de rodanură de potasiu (0,35 mol/l), apoi prin modul descris în p. I se efectuează experiența pentru una din următoarele variante posibile ale concentrației reactanților (care se indică de profesor):

1.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $[H_2O_2] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l; pH=2,5 sau 3,0,
2.  $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $[H_2O_2] = 1,25 \cdot 10^{-3}$  mol/l; pH=2,5 sau 3,0,

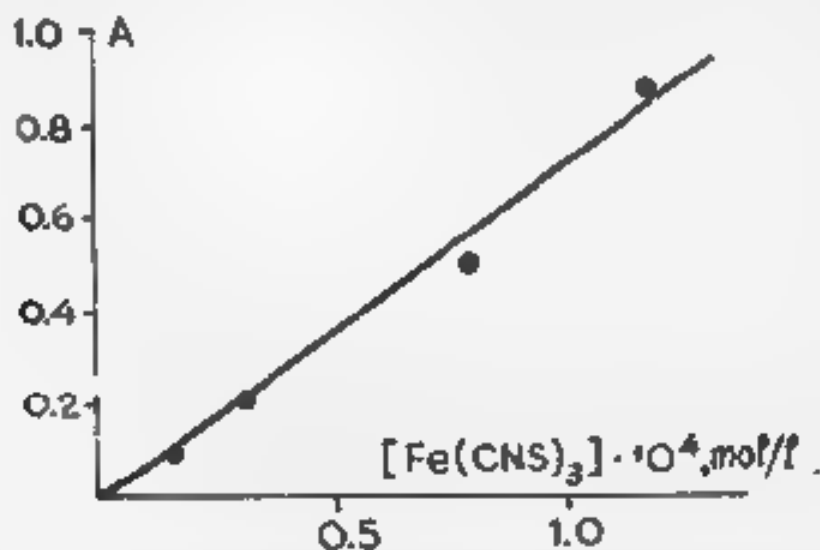


Fig. II.45 Graficul calibrat pentru determinarea concentrației ionilor de fier(III) prin metoda spectrofotometrică (prin folosirea ionilor de  $SCN^-$ ),  $\lambda = 480$  nm,  $l = 1,0$  mm.

$[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[H_2O_2] = 0,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $t = 2,5$   
0

În cazul studiat nu se urmărează volumul de oxigen eliberat iar la fiecare 5 min se introduce în probă (la gradul de încălzire de 5 min) câte 5 ml de soluție de  $H_2O_2$  în probă. După ce se găsesc toate condițiile de lucru se poate începe cu măsurarea cantității de oxigen eliberat în funcție de timp. În funcție de condițiile de lucru se poate determina și viteza de oxidare a  $Fe^{2+}$  în funcție de gradul de oxidare  $[Fe^{3+}] = f(t)$ . Rezultatele obținute se pot reprezenta în funcție de timp și se poate realiza o curbă grafică  $[Fe^{3+}] = f(t)$ .

B. Detectarea radicalilor OH. Pentru generarea radicalilor OH în timpul reacției de decompunere a  $H_2O_2$  în sistemul  $Fe^{2+}-H_2O_2$  pot fi folosiți acceptori specifici de radicali OH: para-nitroanilină sau trimetilamină (TMA). La introducerea acestor substanțe în mediul de reacție are loc oxidarea lor de către radicalul OH (dacă este vorba de radicali se produce în sistemul  $Fe^{2+}-H_2O_2$ ). Cu rezultate semnificative concentrațiile de acceptori se măsoară din cauza absorbției caracteristice de reacție, măsurată corespunzător la  $\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$  (pentru para-nitroanilină) sau  $\lambda_{max} = 265 \text{ nm}$  (pentru TMA). Dacă când are loc oxidarea TMA sau para-nitroanilinei în sistemele de tipul  $Fe^{2+}-H_2O_2$  se poate concluziona în timpul de reacție se formează radicalul OH.

În cazul în care s-a folosit para-nitroanilină ca acceptor de radicali OH în mediul de reacție (ca zăgaz) cu concentrația propriu-zisă la probă care se radia de probă) este de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  și concentrația în lota de la  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  până la  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  (pentru para-nitroanilină). Volumul de soluție de TMA care se introduce în mediul de reacție trebuie de adăugarea  $H_2O_2$  (concentrația proprie este de 25 mmol/l în acest caz se adaugă corespunzător un volum mai mic de  $H_2O_2$  la doză) și totuși concentrația de TMA în cursul reacției se efectuează măsurarea spectrolotometrică la  $\lambda_{max} = 265 \text{ nm}$  (folosirea metodei de măsurare a absorbției optice este de  $10^{-2} \text{ mol/l}$ ).

Dacă se folosește TMA rezultatele se înregistrează în tabelul II.74 și se poate realiza următoarea relație:

viteza de reacție de oxidare a TMA:  $v_t(TMA) = \frac{\Delta A}{\Delta t} \cdot \frac{1}{T}$

unde  $\Delta A$  este diferența de absorbție optică în funcție de timp și  $T$  este grosimea optica a probelor. Dacă se cunoaște viteza de oxidare a TMA se poate determina viteza de oxidare a  $Fe^{2+}$  în funcție de timp și se poate realiza următoarea relație:

$$[Fe^{3+}] = \frac{v_t(TMA)}{k_{OH+TM}} \cdot T \quad (II.349)$$

unde  $k_{OH+TM} = 4,9 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ .

\* Acest lucru se poate realiza și în funcție de viteza de oxidare a  $Fe^{2+}$  în funcție de timp și se poate realiza următoarea relație:

**V Determinarea vitezei de oxidare a humomagnezonului în sistemul  $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ .** Experiența se îndeplinește prin modul descris în p. I cu diferența ca în cazul cercetat, înainte de adăugarea  $\text{H}_2\text{O}_2$  se introduce un volum calculat de soluție de humomagnezon ( $\text{H}_2\text{LM}$ ), iar viteza de reacție se determină prin metoda spectrofotometrică ( $\lambda_{\text{max}}=514 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{514}=1,22 \cdot 10^4 \text{ l/mol cm}$ ). Pentru îndeplinirea experienței pot fi alese concentrațiile reactanților indicate în unul din variantele descrise în p. I. Concentrația  $\text{H}_2\text{LM}$  este de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  sau altă mărime în limita de la  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  până la  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , care este indicată de profesor. Modul de lucru la aplicarea metodei spectrofotometrice este descris în lucrarea D. I (vezi pag. 363). Măsurătorile densității optice (la  $\lambda_{\text{max}}=514 \text{ nm}$ ) se efectuează la fiecare minut în decurs de 5 min de la începutul reacției. Viteza de reacție se determină prin expresia

$$v_r(\text{H}_2\text{LM}) = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot l} \quad (\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{II 350})$$

Din graficul  $v_r(\text{H}_2\text{LM}) = f(t)$  se calculează  $v_c(\text{H}_2\text{LM})$  ( $v_0(\text{H}_2\text{LM}) = v_r(\text{H}_2\text{LM})$ , când  $t \rightarrow 0$ ).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 75.

**VI. Determinarea constantei de viteză  $k_{0,4\text{HLM}}$ .** Experiența se efectuează în modul următor. În vasul de reacție termostatat (figura II 41) se introduc succesiv volumele calculate de soluție  $\text{FeSO}_4$  ( $n$ , ml), apă distilată dublu ( $l$ , ml), soluție de humomagnezon ( $p$ , ml) și soluție de TM ( $q$ , ml). Apoi se pune în contact cu termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 8-10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție se adaugă volumul calculat de soluție  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m$ , ml). Volumul total al amestecului de reacție este de 25 cm<sup>3</sup> de soluție, adică  $n+l+m+p+q=25 \text{ ml}$ . Pentru realizarea studiului cinetic se aleg concentrațiile reactanților prezentate în una din variantele descrise mai jos (indicate de profesor). Concentrația  $\text{H}_2\text{LM}$  poate fi de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  (sau altă concentrație în limita  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{LM}] < 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , indicată de profesor). Concentrațiile  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{TM}$  pot fi  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  și  $10^{-5} \text{ mol/l}$ , respectiv  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  și  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

Momentul adăugării  $\text{H}_2\text{O}_2$  se consideră începutul reacției (când comutatorul se pune în funcțiune cronometrul). Pentru determinarea constantei  $k_{0,4\text{HLM}}$  se folosește metoda celor doi reactivi concurenți descrisă mai sus (vezi pag. 363). În cazul cercetat se determină valorile  $\Delta C_{\text{HLM}}$  (se folosește metoda spectrofotometrică) pentru o serie de experiențe, la care concentrațiile tuturor reactanților sunt constante, iar concentrația TM este diferită (într-o experiență  $[\text{TM}] = 0$ , iar în celelalte se schimbă de la  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  până la  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ). Experimental se determină  $\Delta A = f(t)$ , iar concentrația corespunzătoare de  $\text{H}_2\text{LM}$  se stabilește prin folosirea graficului calibrat (vezi figura II 46). În cazul studiat au loc următoarele reacții concurențe

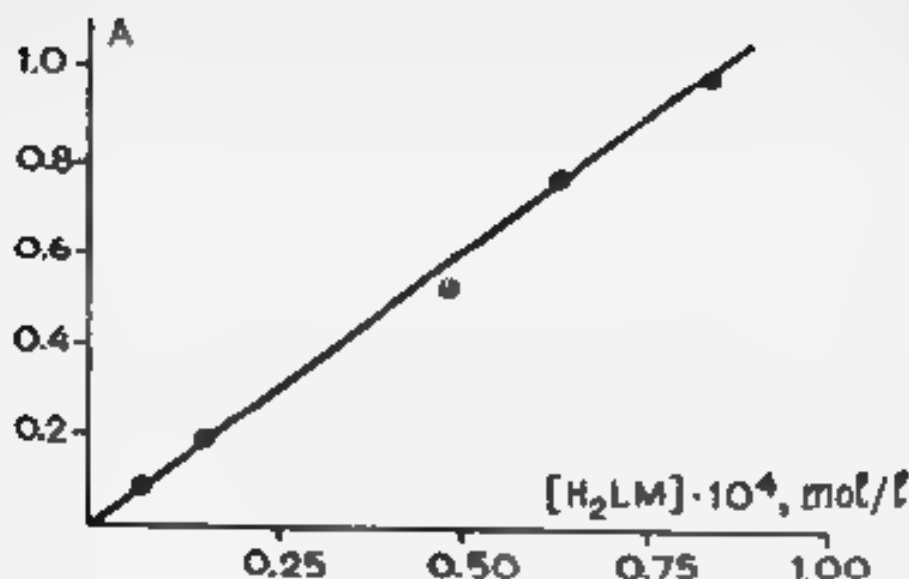
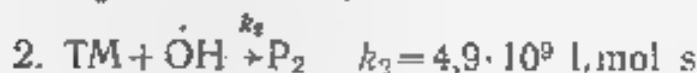
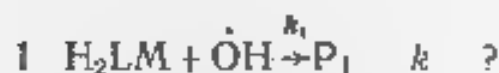
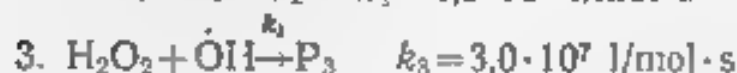


Fig. II.46 Dependența  $A=f([H_2LM])$  ( $\lambda=514$  nm,  $l=10$  mm)



Schema (II 22)



Ecuatia (II 347) în acest caz se poate scrie sub forma

$$1/\Delta C_{H_2LM} = a + \frac{a}{k_1} \left\{ \frac{k_2[TM] + k_3[H_2O_2]}{[H_2LM]} \right\} \quad (II 351)$$

sau

$$y = a + bx \quad (II 352)$$

unde

$$y = 1/\Delta C_{H_2LM} \quad x = \frac{k_2[TM] + k_3[H_2O_2]}{[H_2LM]}$$

și  $b = a/k_1$

În baza datelor obținute se determină  $\Delta C_{H_2LM} (C'_{H_2LM} - C^0_{H_2LM})$ , unde  $C^0_{H_2LM}$  este  $[H_2LM]$  peste un interval de timp  $t$  de la începutul reacției, când în sistem nu se adaugă TM, iar  $C'_{H_2LM}$  concentrația la același interval de timp în prezența unei anumite concentrații de TM) și se calculează valorile  $y$  și  $x$ . Rezultatele se prezintă sub forma grafică  $y=f(x)$  (vezi figura II 44), din care se determină valorile  $a$  și  $b$ , apoi se calculează constanta  $k_{OH+H_2LM}$ .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 76

Una din variantele posibile de concentrații ale reactanților la efectuarea studiului cinetic pentru determinarea  $k_{OH+H_2LM}$  este următoarea

$[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ( $n=0,5 \text{ ml}$ , se folosește soluția cu concentrația de  $\text{FeSO}_4$  de  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ );

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $m=1,8 \text{ ml}$ , se folosește soluția cu concentrația de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $0,02 \text{ mol/l}$ ),

$[\text{H}_2\text{LM}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  ( $p=2,5 \text{ ml}$ );

$\{\text{TM}\}$ , mol/l 0;  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $8 \cdot 10^{-5}$  și  $1 \cdot 10^{-4}$  ( $q$  este egal corespunzător cu 0 ml, 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml și 2,5 ml),  
 l se calculează pentru fiecare experiență prin expresia

$$l = 25 - (n + m + p + q)$$

Alte variante pot include următoarele concentrații ale reactanților.

$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} < [\text{Fe}^{2+}] < 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{LM}] < 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $10^{-5} \text{ mol/l} < \{\text{TM}\} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

**VII. Verificarea mecanismului de reacție prin datele experimentale.** 1. În baza datelor experimentale obținute în p. II și III rezultă o ecuație cinetică fundamentală de forma (când  $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 200$ ):

$$v_{0,\text{exp}}^{\text{O}_2} = f([\text{Fe}^{2+}], [\text{H}_2\text{O}_2])$$

2 Conform principiului staționarității în baza schemei (II.20), se obține expresia pentru viteza de reacție  $v_{\text{schem}}^{\text{O}_2}$ , în concordanță cu cea determinată experimental  $v_{0,\text{exp}}^{\text{O}_2}$

3 Se prezintă toate datele experimentale obținute la studiul sistemului  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ , care atestă ca mecanismul de descompunere a  $\text{H}_2\text{O}_2$  este redat în schema (II.20),

4 Se argumentează de ce procesul cercetat (vezi schema (II.20)) este o reacție ciclică ion-radicalică și nu proces în anț radicalic

Evaluarea erorii de măsurare se determină tot așa ca în lucrarea D.1.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.70 Viteza de reacție

$\dots \text{ ml}$  soluție de  $\text{FeSO}_4$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l}$ );

$\dots \text{ ml}$  soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l}$ );

$T = \dots \text{ K}$

$\text{pH} = \dots$

$t$ , s	1	2	3	$V_m^{\text{O}_2}$	$v_t^{\text{O}_2}$ , mol/l s	$v_0^{\text{O}_2}$ , mol/l s
	$V_1^{\text{O}_2}$ , $\text{cm}^3$	$V_2^{\text{O}_2}$ , $\text{cm}^3$	$V_3^{\text{O}_2}$ , $\text{cm}^3$			

Se trasează graficele:  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ;  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ .



Tabelul 1171. Ordinul de reacție în raport cu  $[\text{Fe}^{2+}]$

$[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l}$   
 $\text{pH} = \dots$   
 $T = \dots \text{ K}$

$[\text{Fe}^{2+}], \text{ mol/l}$		$n_{\text{grat}} =$
$\lg [\text{Fe}^{2+}]$		
$v_0^{\text{O}_2}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$		$n_{\text{calc}} =$
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		

Se trasează graficele  $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{Fe}^{2+}])$ ;  $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Fe}^{2+}])$ .

Tabelul 1172. Ordinul de reacție în raport cu  $[\text{H}_2\text{O}_2]$

$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l}$   
 $\text{pH} = \dots$   
 $T = \dots \text{ K}$

$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ mol/l}$		$n_{\text{grat}} =$
$\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$		
$v_0^{\text{O}_2}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$		$n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		

Se trasează graficele  $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{H}_2\text{O}_2])$ ;  $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{H}_2\text{O}_2])$

Tabelul 1173. Determinarea  $[\text{Fe}^{2+}]$  în decursul reacției

$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l}$   
 $\text{pH} = \dots$   
 $T = \dots \text{ K}$

$t, \text{ s}$	
$A$	
$[\text{Fe}^{2+}], \text{ mol/l}$	

Se trasează graficul  $[\text{Fe}^{2+}] = f(t)$ .

**Tabelul 11.74.** Consumul TM (schimbul A al amestecului de reacție la  $\lambda_{\max}=265 \text{ nm}$ ) în decursul reacției

$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l},$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$   
 $\text{pH} = \dots$   
 $[\text{TM}] = \dots \text{ mol/l},$   
 $T = \dots \text{ K}.$

$t, \text{ s}$	
$A$	

$[\text{OH}] = \text{mol/l}$   
 Se trasează graficul  $A=f(t).$

**Tabelul 11.75** Viteza de reacție de oxidare a  $\text{H}_2\text{LM}$

$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l},$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l},$   
 $\text{pH} = \dots$   
 $[\text{H}_2\text{LM}] = \dots \text{ mol/l},$   
 $T = \dots \text{ K}.$

$t, \text{ s}$	
$A$	
$v_0(\text{H}_2\text{LM}), \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$	

$v_0(\text{H}_2\text{LM}) = \dots, \text{ mol/l s};$   
 Se trasează graficele  $A=f(t) \quad v_0(\text{H}_2\text{LM})=f(t).$

**Tabelul 11.76** Constanta de viteză  $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{LM}}$

$[\text{Fe}^{2+}]_0 = \dots, \text{ mol/l} \quad (n = \dots \text{ ml}),$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \dots \text{ mol/l} \quad (m = \dots \text{ ml});$   
 $\text{pH} = \dots$   
 $[\text{H}_2\text{LM}]_0 = \dots \text{ mol/l} \quad (p = \dots \text{ ml}),$   
 $[\text{TM}] = \dots \text{ mol/l}, \quad (q = \dots \text{ ml});$   
 $T = \dots \text{ K}.$

$[\text{TM}], \text{ mol/l}$		$a = \dots$
$A_{\text{H}_2\text{LM}}$		
$C_{\text{H}_2\text{LM}}, \text{ mol/l}$		

y	
x	



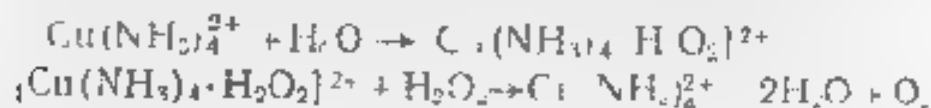
Se trasează graficele  $\lambda = f(t)$ ;  $y = f(x)$

### Lucrarea 3

#### Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complexii amoniacali de cupru(II)

**Scopul lucrării:** studierea proprietăților catalitice ale ionilor și complexilor amoniacali de  $Cu^{2+}$ , studiul cinetic al reacției și stabilirea mecanismului de descompunere catalitică a peroxidului în sistemul  $Cu^{2+}-NH_3-H_2O_2$

Ionii de  $Cu^{2+}$  catalizează reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Acest proces, care decurge în mediu acid, a fost studiat amplu. Ca rezultat, mecanismul procesului care decurge în sistemul  $Cu^{2+}-H_2O_2$  s-a stabilit la nivelul cantitativ. Ionii de  $Cu^{2+}$  complexați cu iganzi diferiți sunt, de asemenea, catalizatori eficienți la descompunerea  $H_2O_2$ . Astfel de proprietăți posedă și complexii amoniacali de cupru(II). În medii bazice ( $pH=9-10$ ) descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul  $Cu^{2+}-NH_3-H_2O_2$  poate fi descrisă prin următoarea schema



Schema (II 23)\*

Pentru studiul cinetic al acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică (unul din produse este  $O_2$ ) descrisă în lucrarea D 1 (vezi pag. 361).

#### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor prin metoda volumetrică (figura II 41), cronometru, fotocolorimetru, soluții de  $CuSO_4$  (1 mol/l,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $1 \times 10^{-4}$  mol/l,  $H_2O_2$  (8 mol/l, 2 mol/l),  $NH_4OH$  (25%),  $HClO_4$  (conc.)

1. **Determinarea vitezei de reacție la descompunere a  $H_2O_2$  prin ioni de cupru(II)** în vasul de reacție termostatat (figura

\* În literatură sunt date care demonstrează că procesul cercetat decurge după un mecanism mai complicat (în sistem se formează și radicali), însă în lucrare se analizează schema simplificată (II 23)

II 41) se introduce volumul calculat ( $x$ , ml) soluție de  $\text{CuSO}_4$  (1 mol/l). Apoi se adaugă volumul necesar de apă bidistilată ( $y$ , ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Amestecul de reacție se termostatează timp de 8–10 min. Concomitent, prin adăugarea de  $\text{HClO}_4$  se stabilește valoarea pH ( $2,5 < \text{pH} < 3,5$ ) indicată de profesor. Apoi se introduce în mediul de reacție volumul calculat ( $m$ , ml) de peroxid de hidrogen. Se ține cont de faptul, că volumul total al amestecului de reacție  $V_r = 25 \text{ cm}^3$  (deci  $x + y + m = 25 \text{ ml}$ ). Momentul introducerii  $\text{H}_2\text{O}_2$  se considera începutul reacției. Concomitent se pune în funcțiune cronometrul, apoi se astupă orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D 1, vezi pag 361). Măsurătorile se efectuează la fiecare 3–5 min timp de 30–40 min. Datele obținute se introduc în tabelul II 77 și se prezintă grafic:  $v_t^{O_2} = f(t)$ . În baza acestor date se determină viteza de reacție  $v_t^{O_2}$  cu expresia (II 339). Apoi din graficul  $v_t^{O_2} = f(t)$  se determină viteza inițială de reacție  $v_0^{O_2}$  (ca în lucrarea D 1, vezi pag 366):  $v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$ , când  $t \rightarrow 0$ .

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,5 \text{ mol/l}$  ( $x = 12,5 \text{ ml}$ )  
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mol/l}$  ( $m = 6,25 \text{ ml}$ )  
 $y = 6,25$   
 $\text{pH} = 2,5$  (3,0 sau 3,5)  
 Temperatura 293 K (298 K sau 303 K)
2.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ mol/l}$  ( $x = 6,25 \text{ ml}$ )  
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mol/l}$  ( $m = 6,25 \text{ ml}$ )  
 $y = 12,5 \text{ ml}$   
 $\text{pH} = 2,5$  (3,0 sau 3,5)  
 Temperatura 293 K (298 K sau 303 K)

Alte variante pot include concentrațiile de reactanți în jumătăți:  $0,1 \text{ mol/l} \leq [\text{Cu}^{2+}] \leq 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $0,5 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 2 \text{ mol/l}$ . Valoarea pH-ului poate să varieze de la 2,5 până la 3,5, iar temperatura de la 293 K până la 313 K.

II Determinarea vitezei de reacție la descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  prin complexii amoniacali de cupru(II). În vasul de reacție (figura II 4.) se introduc succesiv volumele calculate ( $x$ , ml) de soluție de  $\text{CuSO}_4$  ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ), apă bidistilată ( $y$ , ml) și soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $p$ , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Amestecul de reacție se termostatează 8–10 min. Concomitent prin adăugarea soluției de  $\text{HClO}_4$ , se stabilește pH-ul necesar (indicat de profesor). În continuare, în vasul de reacție se introduce volumul calculat ( $m$ , ml) soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Momentul adăugării  $\text{H}_2\text{O}_2$  se consideră drept începutul reacției. Deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul

și repede se astupă orificiul vasului de reacție. Se ține cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție este de 25 cm<sup>3</sup> (deci  $x + y + p + m = 25$  ml). Măsurătorile volumului de gaz degajat se efectuează la fiecare 15 s timp de 4-5 min (modul de lucru al metodei volumetrice este descris în lucrarea D I vezi pag 361). Fiecare experiență se repetă de trei ori. În baza valorilor  $V_m^{O_2}$  obținute se determină volumul mediu de gaz eliminat  $V_m^{O_2}$  la fiecare 15 s în timpul reacției. Datele obținute se introduc în tabelul II 78 și se prezintă sub formă grafică  $V_m^{O_2} = f(t)$ . În baza acestor date se calculează viteza de reacție prin formula (II 339). Datele obținute se prezintă sub formă grafică:  $v_t^{O_2} = f(t)$ , din care se determină viteza de reacție inițială  $v_0^{O_2}$  ( $v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$  când  $t \rightarrow 0$ , vezi figura II 31).

Calcularea vitezei de reacție de descompunere catalizată a peroxidului de hidrogen prin complexii amoniacali de cupru(II) poate fi efectuată prin folosirea următoarelor concentrații ale reactanților

1.  $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  mol/l ( $x = 1,25$  ml),  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 1,25$  ml),

$$y = 21,5 \text{ ml}$$

2.  $[Cu^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-6}$  mol/l ( $x = 1,87$  ml soluție de  $CuSO_4$  cu concentrația de  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l;  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 0,25$  ml),

$$y = 20,25 \text{ ml}$$

3.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 2,5$  ml);  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 1,25$  ml);

$$y = 20,25 \text{ ml}$$

4.  $[Cu^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 3,75$  ml);  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 1,25$  ml);

$$y = 19,0 \text{ ml}$$

5.  $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 5,0$  ml);  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 1,25$  ml),

$$y = 17,75 \text{ ml}$$

6.  $[Cu^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 6,25$  ml);  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 1,25$  ml);

$$y = 16,0 \text{ ml}$$

7.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 2,5$  ml),  $[H_2O_2] = 0,05$  mol/l ( $m = 0,62$  ml);

$$y = 20,88 \text{ ml}$$

8.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 2,5$  ml);  $[H_2O_2] = 0,075$  mol/l ( $m = 0,93$  ml),

$$y = 20,53 \text{ ml}$$

9.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 2,5$  ml);  $[H_2O_2] = 0,1$  mol/l ( $m = 1,25$  ml),

$$y = 20,25 \text{ ml}$$

10.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l ( $x = 2,5$  ml);  $[H_2O_2] = 0,15$  mol/l ( $m = 1,87$  ml),

$$y = 19,63 \text{ ml}$$

11.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ( $x = 2,5 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,2 \text{ mol/l}$  ( $m = 2,5 \text{ ml}$ );

$$y = 19,0 \text{ ml}$$

12.  $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ( $x = 2,5 \text{ ml}$ );  $[H_2O_2] = 0,25 \text{ mol/l}$  ( $m = 3,12 \text{ ml}$ );

$$y = 18,38 \text{ ml}$$

1. toate cazurile în carea de reactie se adaugă 1 ml de soluție  $NH_4OH$  ( $p = 1 \text{ ml}$ ) și în amestecului de reacție. A toate variantele propuse poate fi 9,5; 10,0 sau 10,5

Dat experimentale și calculate se prezintă în tabelul II.78

**III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu  $[Cu^{2+}]$**  Prin modul descris în p. II se determină  $V_{O_2} = f(t)$ ,  $V_{O_2}^{\infty} = f(t)$ ,  $x_f^O = f(t)$  și  $y_f^O$  pentru 4-6 concentrații diferite de  $Cu^{2+}$  (concentrație de cel puțin  $10^{-5} \text{ mol/l}$ ) și se măsoară constanta de timp care este calculată. Pot fi folosite concentrațiile reactanților în care oricare variabilă este 1-6 (p. II). În baza datelor obținute se trasează graficul  $\lg \frac{V_{O_2}^{\infty}}{V_{O_2}} = f([Cu^{2+}])$  și prin metoda grafică (vezi tabelul II.79) se măsoară  $\lg \frac{V_{O_2}^{\infty}}{V_{O_2}}$  și prin metoda descrisă în p. II se determină ordinul de reacție în raport cu  $[Cu^{2+}]$ . Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.79) și se introduc în tabelul II.79.

**IV. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația  $H_2O_2$ . Ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$**  Prin modul descris în p. II se determină  $V_{O_2} = f(t)$ ,  $V_{O_2}^{\infty} = f(t)$ ,  $x_f^O = f(t)$  și  $y_f^O$  pentru 4-6 concentrații diferite de  $H_2O_2$  (concentrațiile cel puțin  $10^{-2} \text{ mol/l}$ ) și se măsoară constanta de timp care este calculată. Pot fi folosite concentrațiile reactanților în care oricare variabilă este 7-12 (p. II). În baza datelor obținute se trasează graficul  $\lg \frac{V_{O_2}^{\infty}}{V_{O_2}} = f([H_2O_2])$ . Prin metoda grafică (vezi tabelul II.80) se măsoară  $\lg \frac{V_{O_2}^{\infty}}{V_{O_2}}$  și prin metoda descrisă în p. II se determină ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$ . Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.79) și se introduc în tabelul II.80.

**V. Stabilirea mecanismului de reacție** A Prin modul descris în p. II se determină volumul de gaz degajat în timpul reacției  $V_{O_2}$  (și volumul de aer  $V_{O_2}^{\infty}$ ). La diferite concentrații ale reactanților (indicate de profesor) în absența și prezența în mediul de reacție a  $NaOH$  și  $Na_2CO_3$  se măsoară timpul de reacție  $t_{O_2}$  și se calculează  $\lg \frac{V_{O_2}^{\infty}}{V_{O_2}}$ . În acest caz variabilele de reacție (p. II) se introduce în tabelul de reacție până la adăugarea  $H_2O_2$ . Volumul total de amestec de reacție rămâne același,  $25 \text{ cm}^3$ . Deci, când se adaugă  $NaOH$  în mediul de reacție se introduce un volum corespunzător mai mic de apă distilată.

Se studiază influența  $pH$ -ului de trei concentrații diferite în limitele  $10^{-5} \text{ mol/l} \leq [pH] \leq 10^{-2} \text{ mol/l}$  (concentrațiile se indică de profesor) asupra procesului de degajare a  $O_2$  din sistemul

cercetat. Datele obținute se introduc în tabelul II 81 și se prezintă sub forma grafică  $\ln \frac{O_2}{p} = f(t)$ . În baza acestor date se conchide, dacă procesul în sistemul cercetat decurge ca o reacție în lanț (vezi metoda cu inhibitori, pag. 364).

B Prin modul descris în p. II; V, A se efectuează reacția de descompunere a peroxidului în prezența pndma ( $[pndma] = 1 \times 10^{-4}$  mol/l sau alta concentrație în limita  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\leq [pndma] \leq 3 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Concentrațiile de reactanți sunt indicate de profesor. În acest caz nu se înregistrează volumul de gaz eluminat, ci se determină (prin metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea D. I, vezi pag. 363) consumul pndma în timpul reacției. Probele se iau din mediul de reacție cu pipeta gradată la fiecare 2 min (timp de 10 min), se introduc în cuva de 10 mm și se fac citirile spectrofotometrice ( $\lambda = 440$  nm). Datele obținute ( $A = f(t)$ ) se introduc în tabelul II 82.

În baza datelor experimentale obținute în p. V A și V B se conchide asupra formării de radicali OH în sistemul cercetat și mecanismul (non-molecular sau în lanț linear) ce are loc în sistemul  $Cu^{2+} - NH_3 - H_2O_2$ .

**VI. Compararea ecuației cinetice a vitezei de reacție determinată experimental cu cea obținută în baza schemei (II.23).** Ecuația cinetică a vitezei de reacție determinată experimental în formă simplificată poate fi redată prin expresia.

$$v_{0, \text{exp}}^{O_2} = \kappa [Cu(NH_3)_4^{2+}]^{n_1} \cdot [H_2O_2]^{n_2} \quad (II.353)$$

unde  $\kappa$  — constanta de viteză efectivă;  $n_1$  și  $n_2$  — ordinul de reacție în raport cu  $[Cu^{2+}]_0$  și  $[H_2O_2]_0$  corespunzător, determinate în mod experimental (vezi p. III și IV).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție poate fi obținută și în baza schemei (II.23). În acest caz se admite ca una din etape este determinanta de viteză sau se presupune că concentrația compusului intermediar  $[Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O_2]^{2+}$  este foarte mică și în timpul reacției rămâne staționară (se poate folosi metoda concentrațiilor staționare).

Comparând rezultatele, se constată o bună concordanță.

**VII. Compararea valorilor vitezei de reacție, când procesul este catalizat de ioni de  $Cu^{2+}$  și complexii amoniacali de Cu(II).** În baza rezultatelor obținute în p. I și II se calculează valorile  $v_0^{O_2}$  când procesul de descompunere a  $H_2O_2$  este catalizat de ioni de  $Cu^{2+}$  și complexii amoniacali de Cu(II) de aceeași concentrație (se ține cont de faptul că  $v_0^{O_2}$  crește proporțional cu concentrația de  $[Cu^{2+}]$  sau cu concentrația de complexii amoniacali de  $Cu^{2+}$ ). Rezultatele obținute se compară. Se da explicație diferenței de viteză observate.

Evaluarea erorii de măsurare se determină tot așa ca și în lucrarea D. I. (vezi pag. 370).

Tabelul 1177 Cataliza prin ioni de  $\text{Cu}^{2+}$

ml de soluție  $\text{CuSO}_4$  (mol/l), concentrația în mediu. de reacție este  
de . . . mol/l,  
ml de soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mol/l), concentrația în mediul de reacție este  
de . . . mol/l,  
 $T =$  . . . K

$t, s$		
$V_{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	1	$v_0^{\text{O}_2} = \text{ . mol/l} \cdot s$
	2	
	3	
$V_m^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$		
$v_t^{\text{O}_2}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot s}$		

Se trasează graficele  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ,  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$

Tabelul 1178 Cataliza prin complecși amoniacali de cupru(II)

ml soluție de  $\text{CuSO}_4$  (mol/l), concentrația în mediul de reacție este  
de . . . mol/l,  
ml soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%);  
ml soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mol/l) concentrația în mediul de reacție este  
de . . . mol/l,  
 $\text{pH} =$  . . .  
 $T =$  . . . K,

$t, s$		
$V_{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	1	$v_0^{\text{O}_2} = \text{ . mol/l} \cdot s$
	2	
	3	
$V_m^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$		
$v_t^{\text{O}_2}, \text{mol/l} \cdot s$		

Se trasează graficele  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ;  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ .



Tabelul 11.79 Ordinul de reacție în raport cu  $[Cu^{2+}]$

$[Cu^{2+}]$ , mol/l		$n_{\text{grat}} =$  $n_{\text{calc}} =$
$\lg [Cu^{2+}]$		
$v_0^{O_2}$ , $\frac{\text{mol}}{\text{l s}}$		
$\lg v_0^{O_2}$		

Se prezintă graficul  $\lg v_0^{O_2} = f([Cu^{2+}])$

Tabelul 11.80 Ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$

$[H_2O_2]$ , mol/l		$n_{\text{grat}} =$  $n_{\text{calc}} =$
$v_0^{O_2}$ , $\frac{\text{mol}}{\text{l s}}$		
$\lg [H_2O_2]$		
$\lg v_0^{O_2}$		

Se trasează graficul  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [H_2O_2])$

Tabelul 11.81. Influența pndma

... ml soluție de  $CuSO_4$  ( ... mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l,

... ml soluție de  $H_2O_2$  ( ... mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l,

... ml soluție de  $NH_4OH$  (25%),

pH = ...

... ml soluție de pndma ( ... mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l

$T =$  ... K

$t$ , s		
$V^{O_2}$ , $cm^3$	1	
fără	2	
pndma	3	

$V_{\text{O}_2}^m$		
$V_{\text{O}_2}, \text{cm}^3$ în prezența pndma	1	
	■	
	3	
$V_{\text{O}_2}^m$		

Se trasează graficul  $V_{\text{O}_2}^m = f(t)$  ambele curbe cinetice se prezintă în același grafic

**Tabelul 11.82.** Consumul pndma în decursul reacției  
(concentrațiile sistemului reactant vezi tabelul 11.81)

$t, s$	
$A$	
pndma, mol/l	

## Lucrarea 4

### Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul $\text{Mn(II)} - o\text{-fenantrolină} - \text{H}_2\text{O}_2$

**Scopul lucrării:** determinarea vitezei de reacție la descompunerea peroxidului de hidrogen și a ordinului de reacție în raport cu concentrația catalizatorului în sistemul  $\text{Mn(II)} - o\text{-fenantrolină} - \text{H}_2\text{O}_2$ , stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația fenantrolinei (de raportul  $\frac{[\text{phen}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \beta$ ) și determinarea compoziției catalizatorului

Soluțiile apoase de  $MnCl_2$  (ionii de  $Mn^{2+}$ ) și de o-fenantrolină (phen) luate aparte nu catalizează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Amestecul acestor substanțe, în anumite cantități ( $[Mn^{2+}]_0 > 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $0,5 \leq \frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0} = \beta \leq 8$ ), în mediul neutru ( $7,0 < pH < 8,3$ ), datorită formării compuşilor complecși.



catalizează eficient descompunerea  $H_2O_2$  (din mediul de reacție se degajă oxigen). Pentru studiul cinetic poate fi aplicată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D1 (vezi pag. 361). Este cunoscut că numai unul din complecșii manganului cu fenantroina și anume  $Mnphen_2$  aduce contribuția principală la cataliza procesului cercetat. Modul de stabilire a compoziției complexului cu activitatea catalitică în astfel de procese este descris în continuare.

Descompunerea  $H_2O_2$  în sistemul  $Mn(II)$  - o-fenantrolina -  $H_2O_2$  decurge ca o reacție în lanț linear. Schema acestui proces este prezentată mai sus (vezi ecuația (II 10), pag. 267).

#### *Modul de lucru și de stabilire a compoziției complexului cu activitate catalitică în sistemul de tipul $Me^{n+}$ - ligand - $H_2O_2$*

Principalul unuia din metodele existente este descris în continuare: se compară valorile vitezei de reacție (determinate experimental) și fracțiunea complecșilor care se formează în mediul de reacție (se calculează prin modul de lucru descris mai jos) pentru diferite valori ale lui  $\beta$ . Dacă rezultatele indică o corelație între variația vitezei de reacție și valorile  $\alpha$  ale unuia dintre complecși în funcție de  $\beta$ , atunci se poate conchide că complexul catalizează procesul studiat (sau aduce contribuția principală la cataliza reacției cercetate)\*. Frațiunea complexului se determină prin expresia

$$\alpha_m = \frac{[MeL_m^{n+}]}{[Me^{n+}]_0} = \frac{K_m [L]^m}{1 + \sum_{m=1}^m K_m [L]^m} \quad (II 354)$$

unde  $K_m$  - constanta generală de stabilitate a complexului cu compoziția  $MeL_m^{n+}$ ,  $[MeL_m^{n+}]$  - concentrația acestui complex,  $[Me^{n+}]$  - concentrația generală de ioni  $Me^{n+}$ ,  $[L]$  - concentrația de echilibru a ligandului.

Valorile  $[L]$ , când în sistem se formează numai trei compuşii complecși, se calculează prin ecuația

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{[L]_0 - [L]}{[Me^{n+}]_0} = \frac{K_1 [L] + 2K_1 K_2 [L]^2 + 3K_1 K_2 K_3 [L]^3}{1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + K_1 K_2 K_3 [L]^3} \quad (II 355)$$

\* Această metodă se folosește, de obicei, când numai unul din complecșii care se formează în mediul de reacție catalizează procesul de descompunere a peroxidului.



metrul repede se astupă orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D 1, vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total de amestec de reacție este de 25 cm<sup>3</sup> ( $V_r = 25 \text{ cm}^3$ ). Deci  $x + y + m = 25 \text{ ml}$ . Măsurătorile volumului de gaz degajat  $V_{O_2}$  se efectuează la fiecare 15 s în decurs de 4—5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, după care se calculează volumul mediu de gaz eliminat după fiecare interval de timp  $\bar{V}_{O_2}$ .

În baza datelor obținute se trasează graficul  $V_{O_2} = f(t)$ . Viteza de reacție  $v_{O_2}$  se calculează prin expresia (II.339)

Din graficul  $v_{O_2} = f(t)$ , prin extrapolarea dreptei obținute la ordonată (analogic ca și în lucrarea D 1), se determină viteza inițială de reacție  $v_0^{O_2}$  ( $v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$ , când  $t \rightarrow 0$ ).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 83

Variantele posibile de concentrații ale reactanților.

1.  $[Mn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 4 \text{ ml}$ );  $\beta = 1$ , pH = 7,09 sau 7,36;  $y = 19,75 \text{ ml}$ ;  $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$  ( $m = 1,25 \text{ ml}$ )
2.  $[Mn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x = 8 \text{ ml}$ );  $\beta = 1$ ; pH = 7,09 sau 7,36,  $y = 15,75 \text{ ml}$ ;  $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$  ( $m = 1,25 \text{ ml}$ )

Pot fi realizate și alte variante în care concentrațiile se modifică în limitele  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} < [Mn^{2+}] < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $0,05 \text{ mol/l} < [H_2O_2] < 0,25 \text{ mol/l}$ ;  $0,5 < \beta < 8$ .

La efectuarea lucrării concentrațiile reactanților se indică de profesor

**II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului.** Ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I se determină  $V_{O_2} = f(t)$ ,  $V_{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$  și  $v_0^{O_2}$  pentru diferite concentrații ale catalizatorului

1.  $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$ : 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;  $\beta = 1$ ;  $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; pH = 7,09
2.  $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$ : 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;  $\beta = 2$ ;  $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; pH = 7,09
3.  $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$ : 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;  $\beta = 3$ ;  $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; pH = 7,09
4.  $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$ : 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;  $\beta = 2$ ;  $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol/l}$ ; pH = 7,09
5.  $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$ : 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;  $\beta = 2$ ,  $[H_2O_2] = 0,2 \text{ mol/l}$ ; pH = 7,09

Variantele VI—X pot conține aceleași concentrații de reactanți, iar pH-ul mediului de reacție este de 7,36 (se folosește soluția tampon de pH = 7,36).

În baza datelor obținute se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului (prin metoda grafică, folosind

dependența  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}])$ , vezi figura II 2, sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff, folosind expresia (II 20).

Datele experimentale și calculate se prezintă grafic:  $V_m^{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$ ,  $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$ ,  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}]_0)$  și sub forma de tabel (II 83) și se introduc în tabelul II 84

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația o-fenantrolinei (sau de  $\beta = \frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0}$ ). Prin modul descris în p. I se determină  $V^{O_2} = f(t)$ ,  $V_m^{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$  și  $v_0^{O_2}$  pentru valorile  $\beta = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0, 8,0$  când concentrațiile reactanților sunt constante, egale cu cele indicate în una din următoarele variante:

Var. anta	$10^3 [Mn^{2+}]$ , mol/l	$[H_2O_2]$ , mol/l	pH
1	1,0	0,10	7,09
2	1,0	0,15	7,09
3	1,0	0,20	7,09
4	1,5	0,10	7,09
5	1,5	0,15	7,09
6	1,5	0,20	7,09
7	2,0	0,10	7,09
8	2,0	0,15	7,09
9	2,0	0,20	7,09
10-18	Aceleași concentrații corespunzătoare variantelor 1-9		

Datele obținute se prezintă sub formă de tabel (II 83), sub formă grafică:  $V_m^{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$ ;  $v_0^{O_2} = f(\beta)$  și se introduc în tabelul II 84.

IV. Calculul fracțiunii  $\alpha_m$  de complecși  $Mnphen^{2+}$  ( $\alpha_1$ ),  $Mnphen_2^{2+}$  ( $\alpha_2$ ) și  $Mnphen_3^{2+}$  ( $\alpha_3$ ) în funcție de  $\beta$ . Pentru calculul valorilor  $\alpha_m$  se folosește metoda descrisă mai sus (vezi pag. 391) în cazul cercetat:

$$\alpha_m = \frac{[Mnphen_m^{2+}]}{[Mn^{2+}]_0} = \frac{K_m [L]^m}{1 + \sum_{i=1}^m K_i [L]^i} \quad (II\ 356)$$

([L] este concentrația phen de echilibru)

$$\frac{\bar{n}}{n} = \frac{[L]_0 - [L]}{[Mn^{2+}]_0} = \frac{K [L] + 2K_1 K_2 [L]^2 + 3K_1 K_2 K_3 [L]^3}{1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + K_1 K_2 K_3 [L]^3} \quad (II\ 357)$$

([L]<sub>0</sub> este concentrația inițială a phen,  $K = 1,26 \cdot 10^4$ ,  $K_2 = 1,6 \times 10^3$ ,  $K_3 = 1,25 \cdot 10^3$ ).

Se calculează valorile [L] și  $\alpha_m$  ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ), când  $\beta = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0$  și  $8,0$  ( $[Mn^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  mol sau  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul II 86. Aceste date se compara (sub formă grafică) cu valorile  $v_2^{O_2}$  pentru aceleași  $\beta$  și se conchide asupra compoziției catalizatorului în sistemul  $Mn(II)$  — o-fenantrolină —  $H_2O_2$ .

Evaluarea erorii de măsurare se efectuează tot așa ca și în lucrarea D. 1

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 83. Viteza de reacție

ml soluție de catalizator (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);  
ml soluție de  $H_2O_2$  (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);  
 $\beta =$   
 $pH =$   
 $T =$  K

$t, s$		$v_0^{O_2} = \text{mol/l} \cdot s$
$V^{O_2}, \text{cm}^3$	1	
	2	
	3	
$V_m^{O_2}, \text{cm}^3$		
$v_f^{O_2} \text{ mol/l} \cdot s$		

Se trasează graficele  $V_m^{O_2} = f(t)$ ;  $v_t^{O_2} = f(t)$ .

Tabelul II 84. Ordinul de reacție în raport cu  $[Mn^{2+}]_0$   
(concentrația catalizatorului)

$pH = \dots$   
 $\beta =$   
 $[H_2O_2]_0 = \dots \text{mol/l}$   
 $T = \dots \text{K}$

$[Mn^{2+}]_0, \text{mol/l}$	$n_{\text{gral}} =$   $n_{\text{calc}} =$
$\lg [Mn^{2+}]_0$	
$v_0^{O_2}, \text{mol/l} \cdot s$	
$\lg v_0^{O_2}$	

Se trasează graficele  $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$ ,  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}]_0)$ .

**Tabelul 11.85** Viteza de reacție la diferite valori  $\beta$

$[Mn^{2+}] =$  mol/l,  
 $[H_2O_2] =$  mol/l,  
 $pH =$   
 $f =$  K

$\beta = \frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0}$	
$v_0^{O_2}$ , mol/l·s	

Se trasează graficele  $v_0^{O_2} = f(\beta)$

**Tabelul 11.86** Cota  $\alpha_m$  a complexilor la diferite valori  $\beta$

$[M] =$  mol/l

$\beta$	
$\alpha_1$	
$\alpha_2$	
$\alpha_3$	

Se trasează graficul  $\alpha_m = f(\beta)$   
 Compoziția catalizatorului este de

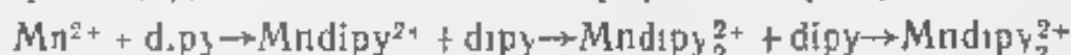
## Lucrarea 5

**Determinarea compoziției catalizatorului  
 în sistemul  $Mn(II) - \alpha, \alpha'$ -dipiridil -  $H_2O_2$**

**Scopul lucrării:** determinarea vitezei de reacție la descompunerea peroxidului de hidrogen în sistemul  $Mn(II) - \alpha, \alpha'$ -dipiridil -  $H_2O_2$  și a ordinului de reacție în raport cu concentrația catalizatorului; stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația, a.  $\alpha, \alpha'$ -dipiridilului (de raportul  $\frac{[dipy]_0}{[Mn^{2+}]_0} = \beta$ ) și determinarea compoziției catalizatorului



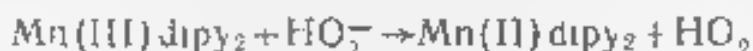
Soluțiile apoase de  $\text{MnCl}_2$  (ionii de  $\text{Mn}^{2+}$ ) și de  $\alpha, \alpha'$ -dipiridil ( $\text{dipy}$ ), uate aparte, nu catalizează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Amestecul acestor substanțe în anumite cantități ( $[\text{Mn}^{2+}] > 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $2 < \frac{[\text{dipy}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \beta \leq 16$ ), în mediul neutru ( $7,0 < \text{pH} < 8,0$ ), datorită formării compuşilor complecși



catalizează eficient descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  (din mediul de reacție se elimină oxigen). Pentru studiul cinetic al acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vez pag. 361). Este cunoscut că numai unul din complecșii manganului cu  $\alpha, \alpha'$ -dipiridilul, și anume  $\text{Mndipy}_2^{2+}$ , adică contribuția principală la cataliza procesului cercetat. Modul de stabilire a compoziției complexului, cu activitate catalitică în astfel de procese este descris în lucrarea D.4 (vezi pag. 391).

Descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  în sistemul  $\text{Mn(II)}-\text{dipy}-\text{H}_2\text{O}_2$  decurge ca o reacție în lanț liniar, schema căreia poate fi prezentată astfel.

Inițierea:



Propagarea



Schema (II.24)



Terminarea



### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura II.41); cronometrul; soluție de catalizator (de complecși de mangan(II) cu  $\alpha, \alpha'$ -dipiridilul), soluție tampon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mo./l).

Soluțiile tampon se prepară ca în lucrarea 4 (vezi pag. 392).

**Prepararea soluției de catalizator.** Se calculează cantitățile de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și  $\alpha, \alpha'$ -dipiridil necesare pentru prepararea a 100 ml soluție de catalizator de concentrația  $3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mo./l}$ . Deci, concentrația  $[\text{Mn}^{2+}]_0$  ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) este de  $3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (se cântărește cu precizie 0,0619 g de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Concentrația  $\alpha, \alpha'$ -dipiridilului se calculează pornind de la valoarea  $\beta$  necesară reacției. De exemplu când  $\beta = 2$  ( $[\text{dipy}]_0 / [\text{Mn}^{2+}]_0 = 2$ ),  $[\text{dipy}]_0 = 2[\text{Mn}^{2+}]_0$ . În cazul cercetat  $[\text{dipy}]_0 = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (deoarece  $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mo./l}$ ). Pentru prepararea a 100 ml soluție de asemenea concentrație de dipy, sunt necesare, 0,0976 g de  $\alpha, \alpha'$ -dipiridil.

de l (se folosește l la înălțimea). Cantitățile cantitate de  $\text{MnCl}$  ( $x = 4,1$ ) și  $\alpha$  ( $\alpha'$ ) dipindul se transfera cantitate într-un balon cotat de 100 ml prin folosirea soluției amon (de pH=7,09 sau 7,36). Când tot  $\alpha$ ,  $\alpha'$  dipindul se dizolvă, catalizatorul se consideră pregătit pentru efectuarea studiului.

**I. Determinarea vitezei de reacție** În vasul de reacție termostatat (vezi figura II 41) se introduc volumele calculate de soluție de catalizator ( $x$  ml) și de soluție tampon ( $y$  ml). Apoi se pune în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor:  $293 \text{ K} < T < 303 \text{ K}$ ) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat de peroxid de hidrogen ( $m$  ml). Acest moment se considera începutul reacției. Deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se închide orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliberat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D1, vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total de amestec de reacție  $V =$

$25 \text{ cm}^3$ . Deci,  $x + y + m = 25 \text{ ml}$ . Măsurătorile volumului de gaz eliberat se efectuează la fiecare 15 s în decurs de 4—5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, după care se calculează volumul mediu de gaz  $V_{\text{O}_2}$  degajat după fiecare interval de timp.

În baza datelor obținute se trasează graficul  $V_{\text{O}_2} = f(t)$ . Viteza de reacție  $v_{\text{O}_2}^t$  se calculează prin expresia (II 339). Din graficul  $v_{\text{O}_2}^t = f(t)$ , prin extrapolarea dreptei obținute către axa ordonatei (analoga în lucrarea D1), se determină viteza inițială de reacție  $v_{\text{O}_2}^0$  ( $v_{\text{O}_2}^0 = v_{\text{O}_2}^t$ , când  $t \rightarrow 0$ ).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 87.

Varianțele posibile de concentrații ale reactanților

1.  $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  ( $x=4 \text{ ml}$ ),  $\beta=4$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$  ( $m=1,25 \text{ ml}^*$ ),  $y=19,75 \text{ ml}$ ;  
 pH=7,09 sau 7,36
2.  $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $x=8 \text{ ml}$ );  $\beta=4$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$  ( $m=1,25 \text{ ml}$ )<sup>\*</sup>,  $y=15,75 \text{ ml}$ ,  
 pH=7,09 sau 7,36

Pot fi alcătuite și multe alte variante în care concentrațiile de reactanți se schimbă în limitele:

$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [\text{Mn}^{2+}] < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $0,05 \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,25 \text{ mol/l}$ ;  $2 \leq \beta \leq 16$

La efectuarea lucrării concentrațiile de reactanți se indică de profesor.

**II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului, ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului.** Prin modul descris în p. I se determină  $V_{\text{O}_2}$ ,  $v_{\text{O}_2}^t$  și  $v_{\text{O}_2}^0$  pentru diferite concentrații de catalizator \*\*.

\* Când concentrația inițială de  $\text{H}_2\text{O}_2$  este de  $2 \text{ mol/l}$ .

\*\* Se folosește unul din variantele propuse (indicat de profesor).

- 1  $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$ , mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;  
 $\beta=4$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1$  mol/l,  $\text{pH}=7,09$
- 2  $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$ , mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;  
 $\beta=8$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,15$  mol/l,  $\text{pH}=7,09$
- 3  $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$ , mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;  
 $\beta=8$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,15$  mol/l;  $\text{pH}=7,09$
- 4  $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$ , mol/l: 8,0; 6,0; 4,0; 2,0;  
 $\beta=8$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,20$  mol/l;  $\text{pH}=7,09$
5.  $10^4 [\text{Mn}^{2+}]$ , mol/l; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0;  
 $\beta=8$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1$  mol/l,  $\text{pH}=7,36^*$

În baza datelor obținute se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului (prin metoda grafică, utilizând dependența  $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Mn}^{2+}]_0)$ , vezi fig. II 2, sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff, folosind expresia (II 20))

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II 87), sub formă grafică  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ;  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ ,  $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{Mn}^{2+}]_0)$ ;  $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Mn}^{2+}]_0)$ , și se introduc în tabelul II 86.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dipiridilului (sau de  $\beta = [\text{dipy}]_0 \cdot [\text{Mn}^{2+}]_0$ ). Prin modul descris în p. I se determină  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ,  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$  și  $v_0^{\text{O}_2}$  pentru valorile  $\beta = 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 16,0$  când concentrațiile de reactanți sunt constante, egale cu cele indicate în una din următoarele variante

Varianta	$10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$ , mol/l	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , mol/l	pH
1	4	0,0	7,09
2	4	0,15	7,09
3	4	0,20	7,09
4	5	0,10	7,09
5	5	0,15	7,09
6	5	0,20	7,09
7	6	0,10	7,09
8	7	0,15	7,09
9	8	0,20	7,09
10—18	Concentrațiile corespunzătoare variantelor 1—9		7,36

Datele obținute și calculate se prezintă sub formă de tabel (II 87), sub formă grafică  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ ,  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ ,  $v_0^{\text{O}_2} = f(\beta)$  și se introduc în tabelul (II 89)

IV. Calculul fracțiunii ( $\alpha_n$ ) de complecși  $\text{Mndipy}^{2+}$  ( $\alpha_1$ ),  $\text{Mndipy}_2^{2+}$  ( $\alpha_2$ ) și  $\text{Mndipy}_3^{2+}$  ( $\alpha_3$ ) în funcție de  $\beta$ . Pentru calculul valorilor

\* Pentru prepararea 1 l de soluție tampon de  $\text{pH}=7,36$  se iau 0,116 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  și 1,91 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

$\alpha_m$  se folosește metoda descrisă în lucrarea D 4 (vezi pag 391)  
În cazul cercetat:

$$\alpha_m = \frac{[\text{Mndipy}_m^2]}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \frac{K_m [\text{L}]^m}{1 + K_m [\text{L}]^m} \quad (\text{II.358})$$

([L] este concentrația dipy de echilibru,  $m=3$ );

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_0 - [\text{L}]}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \frac{K [\text{L}] + 2K_1 K_2 [\text{L}]^2 + 3K_1 K_2 K_3 [\text{L}]^3}{1 + K_1 [\text{L}] + K_1 K_2 [\text{L}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{L}]^3} \quad (\text{II.359})$$

([L]<sub>0</sub> este concentrația inițială de dipy,  $K_1=350$ ,  $K_2=80$ ,  $K_3=28$ )  
Se calculează valorile [L] și  $\alpha_m$  ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ), când  $\beta=2,0$ ; 4,0;  
6,0; 8,0; 10,0; 12,0 și 16,0, iar  $[\text{Mn}^{2+}]_0=5 \cdot 10^{-4}$  mol/l sau  $1 \cdot 10^{-3}$   
mol/l

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul II 90. Aceste date se  
compara (sub forma grafică) cu valorile  $v_0^{O_2}$  pentru același  $\beta$  și  
se conchide asupra compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II)—  
— $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dipiridil— $\text{H}_2\text{O}_2$

Evaluarea erorii de masurare se determină ca în lucrarea D 1:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta K_m}{K_m} = & \frac{\Delta t}{t} + \\ & + \frac{\Delta R (1/R_x^t - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(1/R_x^\infty - 1/R_x^t) 2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} \cdot \frac{1}{(R_x^\infty)^2} + \\ & + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(R_x^0)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} + \\ & + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)(R_x^t)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} \end{aligned}$$

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.87 Viteza de reacție

... ml soluție de catalizator (concentrația în mediul de reacție este de mol/l),	
... ml soluție de $\text{H}_2\text{O}_2$ (concentrația în mediul de reacție este de mol/l);	
ml soluție de $\text{H}_2\text{O}_2$ :	
$\beta =$	
pH =	
$T =$ . K.	
$t$ , s	
$V^{O_2}$ , cm <sup>3</sup>	1

	2
	3
$V_m^{O_2}$ cm <sup>3</sup>	
$v_t^{O_2}$ , mol/l s	

Se trasează graficele:  $V_m^{O_2} = f(t)$ ;  $v_t^{O_2} = f(t)$ .

**Tablea 11 88** Ordinul de reacție în raport cu  $[Mn^{2+}]_0$  (concentrația catalizatorului)

pH = .  
 $\beta = \dots$   
 $[H_2O_2] = \dots$  mol/l,  
 $T = \dots$  K.

$[Mn^{2+}]_0$ , mol/l		$n_{\text{graf}} =$  $n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg [Mn^{2+}]_0$		
$v_0^{O_2}$ , mol/l·s		
$\lg v_0^{O_2}$		

Se trasează graficele  $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$ ,  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}]_0)$ .

**Tablea 11 89** Viteza de reacție la diferite valori  $\beta$

$[Mn^{2+}]_0 = \dots$  mol/l,  
 $[H_2O_2] = \dots$  mol/l;  
pH = .  
 $T = \dots$  K

$\beta = \frac{[dipy]_0}{[Mn^{2+}]_0}$	
$v_0^{O_2}$ , mol/l·s	

Se trasează graficul  $v_0^{O_2} = f(\beta)$ .

**Tabelul II 90** Fracțiunea  $\alpha_m$  a complexilor complecși la diferite valori  $\beta$   
 $[Al^{3+}]_0 = 10^{-3}$  moli/l

$\alpha_1$	
$\alpha_2$	
$\alpha_3$	

Se trasează graficul  $\alpha_m = f(\beta)$   
 Componența catalizatorului este de ...

## Lucrarea 6

### Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină

Scopul lucrării, studierea proprietăților catalitice ale compuşilor complecși de nichel cu monoetanolamină, cineticii reacției, stabilirea mecanismului procesului de descompunere catalitică a peroxidului în sistemul  $Ni^{2+}-MEA-H_2O_2$

Complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină (MEA) sunt catalizatori efectivi ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediu bazic. Descompunerea  $H_2O_2$  în sistemul  $Ni^{2+}-MEA-H_2O_2$  decurge ca un proces cu mecanism ion-molecular (vezi chemia (II-8)). În decursul reacției peroxidul de hidrogen se descompune cu eliminare de oxigen. Deci, la studierea cineticii acestui proces poate fi utilizată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361)

#### Modul de lucru

Utilajul și reactivii instalate pentru studierea cineticii reacțiilor prin metoda volumetrică (figura II 41), cronometru, fotocolorimetru, soluții de  $Ni(NO_3)_2$  sau de altă sare de nichel(II) (0,1 mol/l), MEA (14 mol/l),  $H_2O_2$  (8,0 mol/l) și soluție tampon (pH=9,6 sau 10,0)\*

\* Pentru prepararea soluției tampon este nevoie de 1 l de soluție, care conține 19,069 g  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  — soluția A și 250 ml de soluție de NaOH (0,1 mol/l) — soluția B.

**I. Determinarea vitezei de reacție.** În vasul de reacție termostatat (figura II 41) se introduc succesiv cantitățile calculate de soluție tampon ( $y$ , ml), monoetanolamina ( $z$ , ml) și de sare de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $x$ , ml). Apoi se pun în funcțiune termosatul (temperatura este indicată de profesor,  $239 \leq T, \text{K} \leq 303$ ) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m$ , ml). Acest moment se consideră începutul reacției. Concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se închide vasul de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz (oxigen) eliminat. Modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D 1 (vezi pag 361). Se ține cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție  $V_r = 25 \text{ cm}^3$ . Deci  $x + y + z + m = 25 \text{ ml}$ \*. Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s în decurs de 5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori. În baza datelor obținute se calculează volumul mediu de gaz eliminat la fiecare interval de timp  $V_m^{\text{O}_2}$ . Aceste date se prezintă sub formă grafică  $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ . Viteza de reacție  $v_t^{\text{O}_2}$  se determină prin expresia (II.339). Din graficul  $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ , prin extrapolarea dreptei obținute la ordonată (tot așa ca și în lucrarea D 1), se evaluează viteza inițială de reacție  $v_0^{\text{O}_2}$  ( $v_0^{\text{O}_2} = v_t^{\text{O}_2}$ , când  $t \rightarrow 0$ ).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 91.

Variantele posibile ale concentrației reactanților și condițiile de efectuare a studiului pot fi:

Variantă**	$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ mol/l	$[\text{MEA}]$ mol/l	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol/l	pH***	$T, \text{K}$
1	$4 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
2	$6 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
3	$8 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
4	$1 \cdot 10^{-2}$	0,9	1,0	9,6	293
5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,9	1,0	9,6	293
6—10	Concentrații co- respunzătoare variantelor 1—5	0,9	1,5	9,6	293
11—15	—	0,9	1,5	10,0	293

\* De exemplu, când concentrația de reactanți este egală cu cea indicată în varianta 1, descrisă mai jos, în vasul de reacție se introduc 19,26 ml de soluție tampon ( $y=19,26 \text{ ml}$ ), 1,61 ml de MEA ( $z=1,61 \text{ ml}$ ), un ml de soluție de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ( $x=1 \text{ ml}$ ) și 3,13 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m=3,13 \text{ ml}$ ).

\*\* Varianta este indicată de profesor.

\*\*\* La prepararea a 100 ml soluție tampon de pH=9,6 se utilizează 74,5 ml soluție A și 24,6 ml soluție B, iar de pH=10,0 respectiv 59 ml soluție A și 41 ml soluție B.

**II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu  $[Ni^{2+}]$ .** Prin modul descris în p. I se determină  $V^{O_2} = f(t)$ ,  $V_m^{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$  și  $v_0^{O_2}$  pentru patru concentrații diferite de  $Ni^{2+}$  (în limita de la  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l până la  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l, care se indică de profesor, când concentrația celorlalți reactanți este constantă  $[H_2O_2] = 1$  mol/l (sau 1,5 mol/l, 2,0 mol/l, 2,5 mol/l, după indicația profesorului);  $[MLA] = 0,9$  mol/l. Valoarea pH poate fi 9,6 (sau 9,8; 10,0, după indicația profesorului), iar temperatura  $293\text{ K}$  (sau altă valoare în limita  $293 \leq T, \text{ K} \leq 303$ , după indicația profesorului).

În baza datelor obținute prin metoda grafică, folosind dependența  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Ni^{2+}])$  (vezi figura II 2) sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff (folosind expresia (II 20)) se determină ordinul de reacție în raport cu  $[Ni^{2+}]$ .

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II 91), sub formă grafică  $V_m^{O_2} = f(t)$ ;  $v_t^{O_2} = f(t)$ ;  $v_0^{O_2} = f([Ni^{2+}])$ ,  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Ni^{2+}])$  și se introduce în tabelul II 92.

**III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația  $H_2O_2$ . Ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$ .** Prin modul descris în p. I se determină  $V^{O_2} = f(t)$ ;  $V_m^{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$  și  $v_0^{O_2}$  pentru 4-6 concentrații diferite de  $H_2O_2$  (concentrațiile celorlalți reactanți se mențin aceleași la toate determinările). Pot fi utilizate concentrațiile de reactanți indicate în variantele 1-5 (p. I). Concentrațiile peroxidului de hidrogen pot fi următoarele: 1,0 mol/l; 1,5 mol/l; 2,0 mol/l; 2,5 mol/l, 3,0 mol/l (se indică de profesor).

În baza datelor obținute prin metoda grafică, folosind dependența  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [H_2O_2])$  (vezi fig. II 2) sau prin metoda de calcul (folosind expresia (II 20)), se determină ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$ .

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II 91), sub formă grafică  $V_m^{O_2} = f(t)$ ,  $v_t^{O_2} = f(t)$ ,  $v_0^{O_2} = f([H_2O_2])$ ,  $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [H_2O_2])$  și se introduce în tabelul II 93.

**IV. Stabilirea mecanismului de reacție. A.** Prin modul descris în p. I se determină  $V^{O_2}$  (și volumul mediu  $V_m^{O_2}$ ) la anumite concentrații ale reactanților (se indică de profesor) în absența și prezența în mediul de reacție a inhibitorului parantrozod metilantilina (acceptor specific de radicali OH). În acest caz parantrozodimetilantilina (pndma) se introduce în mediul de reacție înainte de a adăuga  $H_2O_2$ . Volumul total de amestec de reacție rămâne același - 25 cm<sup>3</sup>. Deci, când se adăuga pndma, în mediul de reacție se introduce un volum corespunzător mai mic de soluție tampon.

Se studiază influența pndma de trei concentrații diferite ( $[pndma]$ ) în limitele  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l <  $[pndma]$  <  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l (concentrațiile se indică de profesor) asupra procesului de eliminare de  $O_2$  din sistemul cercetat. Datele obținute se introduc în tabelul II 94.



și se prezintă sub formă grafică  $\ln \frac{O_2}{m} = f(t)$ . În baza acestor date se conchide dacă procesul, în sistemul cercetat, decurge ca o reacție în lanț linar (vezi principul metodei cu inhibitori, pag. 364).

B. Prin modul descris în p. I și IV A are loc reacția de descompunere a peroxidului în prezența pndma ( $[pndma] = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l, sau altă concentrație în limitele  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\leq [pndma] \leq 3 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Concentrațiile de reactanți sunt indicate de profesor. În acest caz se aplică metoda spectrofotometrică, descrisă în lucrarea D 1 (vezi pag. 363). Probele se iau din mediul de reacție cu pipeta la fiecare 2 min (timp de 10 min), se introduce în cuva de 10 mm și se fac citirile la spectrofotometru ( $\lambda = 440$  nm). Datele obținute ( $A = f(t)$ ) se introduc în tabelul II 95.

În baza datelor experimentale obținute în p. IV A și IV B, se conchide asupra formării în sistemul cercetat de radicali OH și asupra tipului de mecanism (ion molecular sau în lanț linar) care are loc în sistemul  $Ni^{2+} - MEA - H_2O_2$ .

V. Compararea ecuației cinetice a vitezei de reacție determinată experimental cu cea obținută în baza schemei (II.8).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție determinată experimental, în forma simplificată, poate fi prezentată prin expresia

$$v_0^{O_2} = k_1 N (M(V)_x^{2+})^{n_1} \cdot [H_2O_2]^{n_2} \quad (II.360)$$

unde  $k_1$  — constanta de viteză efectivă,  $n_1$  și  $n_2$  — ordinele de reacție în raport cu  $[Ni^{2+}]$  și  $[H_2O_2]$  determinate experimental (vezi p. II și III).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție poate fi obținută și în baza schemei (II.8). În acest caz se admite că una din etapele reacției este determinantă de viteză sau se presupune concentrația compusului intermediar  $[Ni(V)_x^{2+} \cdot H_2O_2]$  foarte mică, care în timpul reacției rămâne constantă (se poate folosi metoda concentrațiilor staționare).

Din compararea rezultatelor se conchide în ce măsură schema (II.8) corespunde datelor experimentale.

Evaluarea erorii de măsurare se determină similar cu lucrarea D 1.

## Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 91. Viteza de reacție

ml de soluție de  $Ni(NO_3)_2$  (0,1 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;  
ml de soluție de MEA (14 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;  
... ml de soluție de  $H_2O_2$  (8 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;  
ml de soluție A și ... ml de soluție B,  
pH = ...  
T = ... K

$t, s$	$V^{O_2}, cm^3$			$V_m^{O_2}, cm^3$	$v_t^{O_2}, \frac{mol}{l \cdot s}$	$v_0^{O_2}, \frac{mol}{l \cdot s}$
	1	2	3			

Se trasează graficele  $V_m^{O_2} = f(t)$ ;  $v_t^{O_2} = f(t)$ .

Tabelul II 92 Ordinul de reacție în raport cu  $[Ni^{2+}]$

$[Ni^{2+}], mol/l$		pH=	$n_{gral} =$
$lg [Ni^{2+}]$		$[MEA] = .$	
$v_0^{O_2}, mol/l \cdot s$		$[H_2O_2] =$	$n_{calc} =$
$lg v_0^{O_2}$		$T = K$	

Se trasează graficele  $v_0^{O_2} = f([Ni^{2+}])$ ,  $lg v_0^{O_2} = f(lg [Ni^{2+}])$ .

Tabelul II 93 Ordinul de reacție în raport cu  $[H_2O_2]$

$[H_2O_2]_0, mol/l$		pH= .	$n_{gral} = .$
$lg [H_2O_2]$		$[Ni^{2+}] =$	
$v_0^{O_2}, mol/l \cdot s$		$[MEA] = . .$	$n_{calc} =$
$lg v_0^{O_2}$		$T = K$	

Se trasează graficul  $lg v_0^{O_2} = f(lg [H_2O_2])$ .

Tabelul II 94 Influența pndma

este de  $mol/l$ ,  
 este de  $N (NO_3)_2$  ( $0.1 mol/l$ ), concentrația în mediul de reacție  
 este de  $mol/l$ ,  
 m MEA ( $4 mol/l$ ), concentrația în mediul de reacție este de  $mol/l$ ,  
 ml  $H_2O_2$  ( $8 mol/l$ ), concentrația în mediul de reacție este de  $mol/l$ ,  
 ml soluție A și ... ml soluție B (pH=...),  
 ml soluție pndma ( $mol/l$ ), concentrația în mediul de reacție este de  $mol/l$ ,  
 $T = K$ .

$t$ , s	$V_{O_2}$ , cm <sup>3</sup> (în abs. senza pndma)			$V_{O_2}$ , cm <sup>3</sup>	$V_{O_2}$ , cm <sup>3</sup> (în prezența pndma)			$V_{O_2}$ , cm <sup>3</sup>
	1	2	3		1	2	3	

Se trasează graficul  $V_{O_2} = f(t)$  - ambele curbe se prezintă în aceeași scară.

**Tabelul 1195.** Consumul pndma în timpul reacției  
(concentrațiile reactanților vezi în tabelul 1194)

$t$ , s	
$A$	
$[pndma]$ , mol/l	

## E. Cataliza eterogenă

### Lucrarea 1

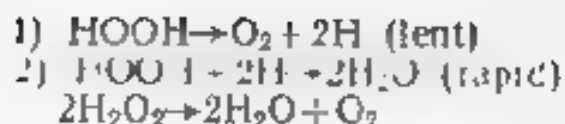
#### Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen

##### A. Descompunerea $H_2O_2$ pe negru de platină

**Scopul lucrării:** determinarea vitezei de reacție la descompunerea eterogenă a peroxidului de hidrogen, a constantei de viteză, stabilirea influenței otrăvurilor catalitice ( $I_2$ ) la procesul de descompunere a  $H_2O_2$  pe negru de platină și a energiei de activare aparentă.

O acțiune de accelerare a descompunerii  $H_2O_2$  manifestă un șir de catalizatori solizi: sticlă, multe metale, sărurile și oxizii metalelor, carbunele ș.a. La desfășurarea reacției catalitice influențează starea suprafeței catalizatorului, pH-ul mediului de reacție, temperatura de reacție și otrăvurile catalitice ( $CS_2$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $I_2$ ,  $CO_2$  ș.a.).

Negru de platină (Pt depusă electrolitic pe o placă de platina) catalizează activ descompunerea  $H_2O_2$ . Mecanismul acestui proces nu e stabilit definitiv. După Viland, reacția decurge în 2 etape:



Schema II 25)

Viteza globală a reacției este determinată de prima etapă și este lentă deoarece reacția este de ordin 1, unu (se poate observa că și pe adâncimea cesorbiei decurge foarte repede și nu întârziează procesul).

a) Pentru aprofundarea reacției este necesar al moleculei și de ci studii cinetice al aceste impuneri catalitice eterogene a peroxidului de hidrogen poate fi efectuat prin metoda volumetrică.

### Modul de lucru

1) Într-un flacon cu reactivitate instalate pentru studiul descompunerii peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică (figura II 41), placa de platină acoperită cu negru de păianjen, peroxid de hidrogen (15-30%), soluție de  $\text{I}_2$  (0,1 noli).

**I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză.** În fiecare se măsoară viteza de descompunere a  $\text{H}_2\text{O}_2$  de o anumită concentrație în prezența negrului de Pt la temperatura incintă de studiu. Pentru a nu fi necesar a curăța placa se acoperă cu negru de Pt cu ajutorul electrolizei, folosind  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Catalizatorul se activează prin prelucrare anodică și cedează în soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu concentrația de 0,25 mol/l (astfel se realizează îndepărtarea diferitelor otrăvuri).

Pentru pregătirea soluției ceretate de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se măsoară cu pipeta un volum cat (de la 5 până la 15 ml după necesități procesului) de soluție inițială de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cu concentrația de 15-20% și se diluează într-un balon biru până la 50 ml. După o amestecare bună (10 s) se determină concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  în masa soluției în titlul titrator. Se pun 10 ml de soluție care se introduce într-un balon conic de 100 cm<sup>3</sup> și se adaugă apă distilată până la coră. Apoi se pun în el 2 ml de soluție sulfurică și se introduce în trei baloane conice de 50 cm<sup>3</sup>, care conțin câte 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Apoi începe procesul de titrare cu soluție de  $\text{KMnO}_4$  în concentrația de 0,2 până la apariția colorației care nu necesare timp de 30 s. Soluția de concentrație de  $10^{-2} \text{ mol/l}$   $\text{KMnO}_4$  în soluția ceretă se efectuează astfel. După ce ați reacției:



Se eliberează un mol de  $\text{KMnO}_4$  în revin 2,5 moli  $\text{H}_2\text{O}$ . Dacă la titrarea a 2 ml soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se consumă  $V_{\text{KMnO}_4}$  ml de titrant cu concentrația de 0,2 n, atunci concentrația soluției care a fost diluată de 10 ori) va fi

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot n_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{2} \cdot 0,2 = 0,1 \cdot \text{KMnO}_4 \quad (\text{II 36})$$

iar concentrația soluției inițiale ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$  în mediul de reacție).

$$n = 10n'_{H_2O_2} = 10 \cdot 0,1 \cdot V_{KMnO_4} = V_{KMnO_4}(n) \quad (II\ 362)$$

sau

$$C_{H_2O_2} = \frac{n}{2} = V_{KMnO_4}/2 \text{ (mol/l)} \quad (II\ 363)$$

unde  $V'_{H_2O_2}$  - volumul soluției diluate de  $H_2O_2$  folosită la titrare (2 ml);  $n_{KMnO_4}$  - concentrația soluției de  $KMnO_4$  (0,2 n),  $V_{KMnO_4}$  - volumul de soluție de  $KMnO_4$  (0,2 n) consumat la titrarea a 2 ml de  $H_2O_2$ . Cei 40 ml de soluție rămasă se introduc în vasul de reacție (figura 1141) și se pune în funcțiune agitatorul magnetic. După aceasta în vasul de reacție se introduce catalizatorul (placa de Pt acoperită cu negru de platină). Concomitent se pune în funcțiune cronometrul și se determină nivelul lichidului din biureta gradată 5 (se determină zero convențional). La fiecare 3—5 min se determină volumul gazului eliminat  $V'_i$ . Înainte de fiecare măsurare se egalează nivelul lichidului din biuretă 5 și vasul de nivel 6. Experiența se consideră terminată când volumul gazului eliminat va fi mai mare decât jumătate din volumul care se poate elimina la descompunerea totală a  $H_2O_2$  ( $V_{\infty}^{O_2}$ ).

$$V_{\infty}^{O_2} = \frac{C_{H_2O_2}}{2} \cdot \frac{RT \cdot P_{atm}}{P_{atm} - P_{H_2O}} \cdot V_r \quad (II\ 364)$$

unde:  $R = 0,082$  l atm/grad mol;  $V_r$  - volumul amestecului de reacție (40 ml),  $P_{atm}$  - presiunea atmosferică,  $P_{H_2O}$  - presiunea vaporilor de apă la temperatura experienței (se ia din tabel).

În baza rezultatelor obținute se trasează graficul  $V_i^{O_2} = f(t)$ , luând în considerație că

$$V_i^{O_2} = V'_i \frac{P_{atm} - P_{H_2O}}{P_{atm}} \quad (II\ 365)$$

$T, K$	291	293	295
$P_{H_2O}$	2,06 kPa	2,38 kPa	2,64 kPa

Viteza de reacție se determină prin expresia (II 339)

Prin metoda grafică se determină timpul de înjumătățire  $\tau$  (vezi lucrarea A 1) și se calculează constanta de viteză a reacției de descompunere a  $H_2O_2$  prin ecuația:

$$k_m = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_{\infty}^{O_2}}{V_{\infty}^{O_2} - V_i^{O_2}} \quad (II\ 366)$$

\* Se folosește metoda volumetrică descrisă în lucrarea D 1 (vezi pag 361)

Rezultatele experimentale și calculate se introduc în tabelul II 96

**II. Determinarea domeniilor de difuzie și cinetic ale reacției.** Prin modul descris în p 1 se efectuează studiul fără a pune în funcțiune agitatorul magnetic și cu punere în funcțiune a agitatorului magnetic, stabilindu-se diferite viteze de rotație (în poziția 1, apoi 2, 3 și 4), se determină viteza de reacție. Rezultatele se introduc în tabelul II 96 și se prezintă grafic dependența valorii vitezei de reacție de numărul de rotații pe minut ale agitatorului magnetic  $v = f(r)$

În baza rezultatelor obținute se stabilesc domeniile de difuzie și cinetic ale reacției

Reacția (cupă indicația profesorului) poate fi executată și la cinci temperaturi (de la 293 K până la 308 K). În baza rezultatelor obținute se conchide despre modul de transferare a reacției (domeniul de difuzie în cel puțin și invers)

**III. Influența otrăvurilor ( $I_2$ ) asupra reacției.** Prin modul descris în p 1 se determină dependența  $V_t^{O_2} = f(t)$  și viteza de reacție în absența și prezența  $I_2$  (1-5 ml soluție de  $I_2$  cu concentrația de 0,1 g/l se adaugă în mediu, înainte de a introduce placa de P). Rezultatele obținute se compară, stabilind influența  $I_2$  (care otrăvește catalizatorul) asupra reacției

Rezultatele obținute se prezintă în mod grafic

$$V_t^{O_2} = f(t)$$

**IV. Determinarea energiei de activare aparentă  $E_{ap}$ .** Prin modul descris în p 1 se determină valorile constantelor de viteză la 2-3 temperaturi diferite (de la 293 K până la 308 K, care se indică de profesor). Energia de activare aparentă de reacție se calculează prin metoda grafică (vezi figura II 11) sau analitică (prin folosirea expresiei (II 81))

Rezultatele obținute se introduc în tabelele II 96 și II 97

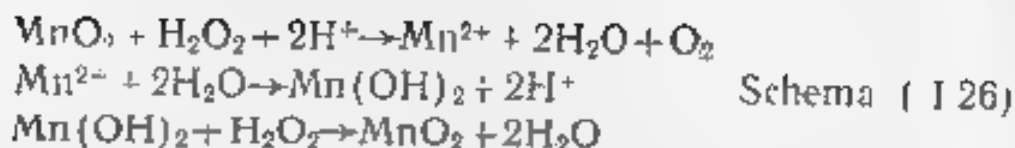
**V. Evaluarea erorii de măsurare.**

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta V_{\infty}^{O_2}}{V_{\infty}^{O_2} 2,303 \lg V_{\infty}^{O_2}} + \frac{\Delta V_t^{O_2}}{(V_{\infty}^{O_2} - V_t^{O_2}) 2,303 \lg (V_{\infty}^{O_2} - V_t^{O_2})} \quad (I 367)$$

## B. Descompunerea $H_2O_2$ cu oxidul de mangan(IV)

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție, a constantei de viteză; dependența vitezei de reacție de concentrația catalizatorului și a energiei de activare aparentă de reacție

Oxidul de mangan(IV) este un catalizator eficient în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Unul dintre cele mai probabile mecanisme de descompunere catalitică a  $H_2O_2$  prin folosirea catalizatorului  $MnO_2$  poate fi redat schematic astfel:



În acest proces ordinul de reacție în raport cu  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  este unu, deci pentru determinarea constantei de viteză poate fi folosită expresia

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{II 368})$$

Deoarece unul din produși de reacție este oxigenul molecular, pentru studiul cinetic al reacției de descompunere catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen poate fi folosită metoda volumetrică (vezi lucrarea D 1). În acest caz:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_{\infty}^{\text{O}_2}}{V_{\infty}^{\text{O}_2} - V_t^{\text{O}_2}} \quad (\text{II.369})$$

sau

$$k = \frac{2,303}{t - t'} \lg \frac{V_{\infty}^{\text{O}_2} - V'}{V_{\infty}^{\text{O}_2} - \Delta V} \quad (\text{II.370})$$

unde:  $V_{\infty}^{\text{O}_2}$  și  $V_t^{\text{O}_2}$  — volumul de oxigen, care se degajă din mediul de reacție la sfârșitul reacției și, respectiv, la timpul  $t$ ;  $\Delta V = V_{\infty}^{\text{O}_2} - V'$ , unde  $V'$  este volumul de oxigen care se elimină din mediul de reacție la timpul  $t'$  (când se stabilește regimul staționar al reacției  $t' = 1-2$  min), iar  $V_t^{\text{O}_2}$  se determină ca și în lucrarea precedentă (A) vezi expresia (II 365)

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii. instalație pentru studiu, descompunerii peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică (figura II 41),  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3-4 mol/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

1. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. În vasul de reacție 1 se introduce succesiv cantitățile calculate de soluție tampon ( $\text{pH} = 7,09$  sau  $7,36^*$ ) și  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  în mediul de reacție trebuie să fie de 0,1—0,25 mol/l și se indică de profesor) Volumul total de reacție este de 25  $\text{cm}^3$ . De exemplu, când concentrația inițială a  $\text{H}_2\text{O}_2$  este de 2,5 mol/l, iar în mediul de reacție ea trebuie să fie de 0,1 mol/l, în vasul de reacție se introduce 1 ml soluție de  $\text{H}_2\text{O}_2$  și 24 ml de soluție tampon. Apoi se pun în funcțiune termostatul (la care în prealabil s-a stabilit temperatura necesară de reacție de la 293 K până la 308 K, indicată de profe-

\* Cantitatea de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  și  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  necesara pentru prepararea l de so- , e tampon cu pH-ul 7,09 sau 7,36 este specificată în lucrarea D 4 (vezi pag 392)

sor) și agitatorul magnetic. După 8–10 min (necesare pentru termostatarea amestecului de reacție) în mediul de reacție se introduce o cantitate anumită de  $\text{MnO}_2$  (de la 0,0108 până la 0,0540 g, care se indică de profesor). Momentul introducerii oxidului de mangan(IV) se consideră începutul reacției de aceea concomitent se conectează cronometrul și se închide vasul de reacție. Volumul de gaz eliminat se determină prin modul descris în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Măsurătorile se efectuează la fiecare 30 s. Experiența se întrerupe când în decursul a 5–10 min volumul de gaz eliminat nu se schimbă. La sfârșitul reacției se determină  $V_{\infty}^{\text{O}_2}$ . Valorile  $V_t'$  și  $V_{\infty}^{\text{O}_2}$  se introduc în tabelul II.96 și se prezintă grafic dependența  $V_t^{\text{O}_2} = f(t)$ . În baza graficului se determină  $t'$  și  $t''$ .

Viteza de reacție se deduce prin expresia (II.339), iar constanta de viteză prin ecuația (II.369). Valoarea constantei mediu de reacție  $k_m$  se compară cu valoarea  $k$  determinată prin metoda grafică.

$$\lg (V_{\infty}^{\text{O}_2} - \Delta V) = f(t - t')$$

(identic cu lucrarea A.1, vezi și figura II.2, pag. 230)

Datele obținute și calculate se introduc în tabelul II.96.

**II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului.** Prin modul descris în p. I B se determină viteza de reacție pentru câteva (2–3) concentrații ale catalizatorului  $\text{MnO}_2$ . Concentrațiile  $\text{H}_2\text{O}_2$  și catalizatorului, temperatura de reacție și pH-ul soluției sunt indicate de profesor.

Datele obținute se introduc în tabelul II.96. Valorile vitezei de reacție pentru diferite concentrații ale catalizatorului se compară. Se trasează graficul dependenței vitezei de reacție de cantitatea de  $\text{MnO}_2$  g, folosită la reacție.

**III. Determinarea energiei de activare aparentă  $E_{ap}$ .** Prin modul descris în p. I B se evaluează valorile constantelor de viteză la 2–3 temperaturi diferite (de la 293 K până la 309 K, care se indică de profesor). Energia de activare aparentă de reacție se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau analitică (prin folosirea expresiei (II.81)).

Datele obținute și calculate se introduc în tabelele II.96 și II.97.

#### IV. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k_m}{k_m} = (\text{se determină utilizând expresia (II.367)})$$



## Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.96 Viteza de reacție și constanta de viteză

Volumul soluției ... ml;

$T = \dots$  K,

$P_{\text{atm}} = \dots$  Pa,

$P_{\text{H}_2\text{O}} = \dots$  Pa;

Datele titrării la ... ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  s-au consumat:

1) ... ml 0,02 N  $\text{KMnO}_4$ ,

2) ... ml —" —;

3) ... ml —" —,

Concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  în soluția cercetată  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \dots$  mol/l,

Volumul  $\text{O}_2$  degajat la descompunerea completă a  $\text{H}_2\text{O}_2$   $V_{\infty}^{\text{O}_2} = \dots$  cm<sup>3</sup>

Nr. exp.	$t, \text{s}$	$V_t', \text{cm}^3$	$V_t^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	$V_{\infty}^{\text{O}_2} - V_t^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	$V, \text{mol/l} \cdot \text{s}$	$k, \text{s}^{-1}$	$k_m$	$\frac{\Delta v}{v} \%$
----------	---------------	---------------------	---------------------------------	---	----------------------------------	--------------------	-------	-------------------------

Se trasează graficul  $V_t^{\text{O}_2} = f(t)$ ,  $t = f \lg(V_{\infty}^{\text{O}_2} - V_t^{\text{O}_2})$

Tabelul 11.97 Energia de activare aparentă

$T_1$	$1/T_1$	$k_1$	$\lg k_1$	$T_2$	$1/T_2$	$k_2$	$\lg k_2$
-------	---------	-------	-----------	-------	---------	-------	-----------

Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$

## Lucrarea 2

### Deshidratarea catalitică a etanolului în torent

**Scopul lucrării:** determinarea gradului de transformare a etanolului în torent; a constantelor  $\alpha$  și  $\beta$ ; a valorilor constantei de viteză; a energiei de activare aparente

La temperatură de 623–673 K la suprafața catalizatorului ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) are loc deshidratarea etanolului



Această reacție este o reacție monomoleculară, decurgerea căreia în torent poate fi descrisă prin ecuația:

$$\bar{V} \ln(1/(1-y)) = \alpha + \beta \bar{V} y \quad (\text{II.371})$$

unde  $\bar{V}$  — viteza de alimentare a etanolului în unitatea de timp și unitatea de volum ale catalizatorului,  $y$  — gradul de transformare;  $\alpha$  — constanta care este proporțională cu suprafața totală a catalizatorului și constanta de viteză a reacției superficiale;  $\beta$  — constanta care caracterizează coeficientul de adsorbție al etanolului ( $\alpha$  și  $\beta$

sunt caracteristicile cinetice ale reacției în condițiile date, care depind numai de temperatură) Din (II 371) valorile  $\alpha$  și  $\beta$  se determină prin metoda grafică (vezi figura II 19)

Cantitatea de substanță etanol  $v_{C_2H_5OH}$ , mol, care trece prin reactor, se calculează prin expresia

$$v_{C_2H_5OH} = \frac{m}{M} = V\rho B/M \quad (II\ 372)$$

unde  $m$  — masa etanolului g,  $M$  — masa molară a etanolului;  $V$  — volumul amestecului de etanol cu apă luat pentru reacție, m<sup>3</sup>;  $\rho$  — densitatea amestecului, g/cm<sup>3</sup>,  $B$  — concentrația procentuală a etanolului împărțită la 100

Gradul de transformare a etanolului se determină prin ecuația

$$y = v_{C_2H_4}/v_{C_2H_5OH} \quad (II\ 373)$$

Valoarea  $v_{C_2H_4}$  se calculează după volumul de gaz eliminat din mediul de reacție  $V_{exp}$ , care în condiții normale ( $V_0$ ) se determină prin expresia

$$V_0 = \frac{(P_{atm} - P_{H_2O})V_{exp} \cdot 273}{101,325 (273 + T_{de\ camera})} \quad (II\ 374)$$

unde  $P_{H_2O}$  — presiunea vaporilor de apă în biureta de gaz la temperatura camerei (tabelul II.98).

Viteza de livrare a etanolului  $\bar{V}$ , mol/min, se determină la o unitate de volum de catalizator

$$\bar{V} = v_{C_2H_5OH} \cdot 1000/t \cdot V_c \quad (II\ 375)$$

unde  $t$  — timpul de decurgere a experienței min;  $V_c$  — volumul catalizatorului, cm<sup>3</sup>

### Modul de lucru

Un lajul și reactivii instalația pentru studierea cineticii reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanțelor organice (figura II 47), două cronometre, pompă cu jet de apă,  $Al_2O_3$  (catalizator), etanol

Caracteristicile de funcționare și modul de lucru ale instalației (figura II 47) sunt următoarele. În cuptorul cu forma de tub 1 este introdus reactorul de cuarț 3. Partea centrală a reactorului, care se umple cu umplutura de sticlă 2, este unită cu balonul 13. Menținerea temperaturii constante în cuptorul electric se asigură cu ajutorul transformatorului automat sau al reostatului. Temperatura se măsoară după indicațiile pirometrului 14, unit cu termometrul cu cuplu termoelectrice, care este introdus în buzonarul reactorului 15. Până la stabilirea temperaturii constante (ea trebuie să devină constantă cu 20—30 min până la începutul experienței), se controlează gradul de crmetzare a instalației. Pentru

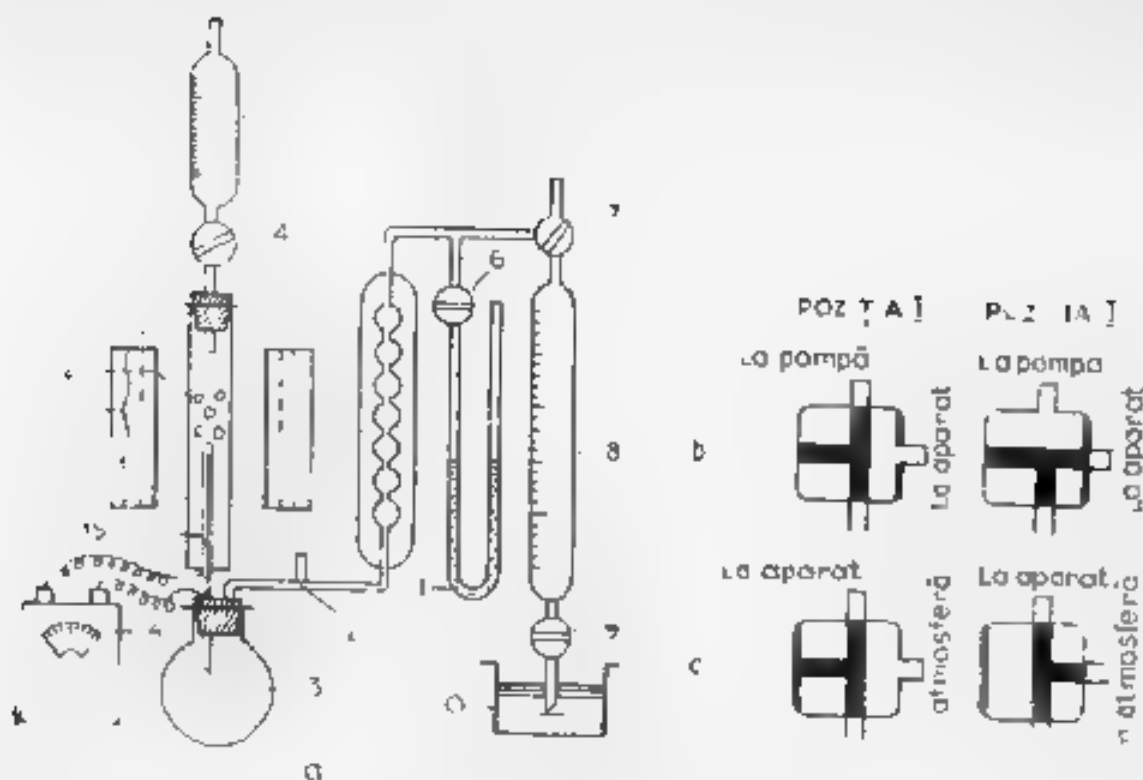


Fig. 1147 Schemă instalației pentru studierea cineticii reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în faza a subsanțelor organice

această biureta Hempel (de gaz) 8 se umple complet cu apă cu ajutorul pompei cu jet de apă, cu care ea este unită prin robinetul cu trei căi 7. În timpul când biureta se umple cu apă, robinetul 7 se pune în poziția I (figura 1147 b), apoi se deschide robinetul 9 și se introduce pompa cu jet de apă, care creează vacuum în biureta de gaz. Apoi din vasul 10, prin robinetul 9, tinde să umple biureta de gaz, robinetul cu trei căi 7 se pune în poziția II (figura 1147, b) robinetele 4 și 6 sunt închise, iar robinetul cu trei căi 12 se pune în poziția I și din nou se deschide robinetul 9.

Când instalația este ermetică prin robinetul 9 se scurge o cantitate mică de apă, iar apoi scurgerea se intrerupe. În continuare biureta de gaz din nou se umple complet cu apă, robinetul 9 se închide, iar biureta 5 se umple cu soluția de etanol (robinetul cu trei căi 12 se pune în poziția II (figura 1147 c), după care se deschide robinetul 6. În acest caz nivelurile manometrelor se stabilesc în poziția zero, robinetul cu trei căi 7 se pune în poziția II (figura 1147 b), iar robinetul cu trei căi 12 în poziția I (figura 1147, c). După aceasta se poate începe introducerea soluției de etanol în reactor, datele inițiale înregistrându-se în prealabil în tabelul 1199.

### Modul de lucru

Alimentarea cu soluție de etanol se efectuează prin învartirea cu precauție a robinetului 4 al biuretei 5. Stabilitatea presiunii atmosferice în instalație se controlează cu ajutorul manometrului

11 și se reglează cu robinetul 9. La căderea în reactor a primei picături de etanol se pune în funcțiune cronometrul și se urmărește după variația nivelului manometrului. Robinetul 9 se deschide astfel încât să se asigure menținerea nivelului zero la manometrul. Experiența are loc timp de 20–25 min. La fiecare 3 min, fără a întrerupe admisia etanolului în reactor, se fixează schimbul nivelului soluției de etanol (cu biureta 5) și volumul de gaz eliminat în biureta de gaz 8. Viteza de admisie a soluției de etanol în timpul reacției se menține constantă.

Se recomandă a efectua 4–5 experiențe, în cadrul cărora raportul debitului de admisie de etanol se exprimă ca 1/2/3/4 și se asigură prin calculul vitezei de cadere în reactor a picăturilor în decurs de 1 s (se fixează la un alt cronometru folosit special pentru determinarea vitezei de livrare a soluției de etanol în reactor). De exemplu, prima experiență decurge cu viteza de admisie a unei picături de soluție de etanol timp de 0 secunda. În experiențele următoare se stabilește viteza de livrare a două picături de soluție de etanol de asemenea timp de 0 secunda și a m. d.

După 25–30 min (la întreruperea experienței) robinetul 4 se închide, biureta de gaz din nou se umple cu apă și se începe următoarea experiență.

Rezultatele experimentale se introduc în tabelul II.99.

În baza datelor obținute se calculează gradul de transformare a etanolului  $y$  (II.373),  $V$  (II.374),  $\bar{V}$  (II.375). Datele obținute se introduc în tabelul II.100. În baza acestor date, prin metoda grafică se determină valorile constantelor  $\alpha$  și  $\beta$ .

Experiența poate fi efectuată la diferite temperaturi (menținând una și aceeași viteză de admisie în reactor a soluției de etanol) de la 623 K până la 673 K (după indicația profesorului). În baza acestor date se calculează constanta de viteză

$$k = \frac{1}{t} \ln 1/(1-y) \quad (\text{II.376})$$

pentru fiecare temperatură (studul se efectuează la 3–4 temperaturi diferite). Apoi se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$ , în baza căruia se determină energia de activare aparentă a reacției de dehidratare a etanolului (vezi figura II.11). Datele obținute se introduc în tabelele II.99, II.100 și II.101.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.98 Presiunea vaporilor de apă  $P_{H_2O}$

$T, K$	291	293	295	297	298	299	301	303
$P, kPa$	2.062	2.337	2.642	2.982	3.166	3.360	3.778	4.421

**Tabelul 11 99 Volumul de gaz degajat**

$t$ , min	Nivelul solu- ției de etanol în biureta 5 ml	Volumul de etanol consu- mat, ml	Volumul de gaz în biure- ta de gaz 8, cm <sup>3</sup>	Creșterea vo- lului, cm <sup>3</sup>	Indicaț. de pirometrului
--------------	---	--	--	---	-----------------------------

**Tabelul 11 100. Gradul de transformare constante,  $\alpha$  și  $\beta$**

%C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$V$	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$y$	$\bar{V}_y$	$V \ln [1/(1-y)]$	$k = 1/t (\ln 1/(1-y))$
-----------------------------------	-----	--------------------------------	-----	-------------	-------------------	-------------------------

Se trasează graficul  $\bar{V} \ln 1/(1-y) = f(\bar{V}_y)$ .

**Tabelul 11 101 Energia de activare aparentă**

$T$ , K		$E_a^* =$
$k = \frac{1}{t} (\ln 1/(1-y))$		

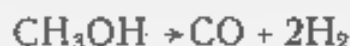
Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$

### Lucrarea 3

#### Descompunerea catalitică eterogenă a metanolului

**Scopul lucrării:** determinarea gradului de transformare a metanolului; a constantei de viteză; a constantelor  $\alpha$  și  $\beta$ ; a energiei de activare aparentă.

La temperatura de 523-673 K și presiunea de  $1,013 \cdot 10^5$  Pa la suprafața catalizatorului ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are loc descompunerea catalitică a metanolului:



Gradul de transformare al metanolului poate fi determinat prin expresia

$$y = v_{\text{CO}}/v_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (11.376)$$

unde

$$v_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{m}{M} \quad (\text{II.377})$$

( $m$  este masa metanolului în grame,  $M$  - masa molară a metanolului), iar pentru determinarea valorii  $v_{\text{CO}}$  volumul de gaz eliminat se împarte la trei (deoarece în urma reacției se formează 3 moli de gaz). Volumul de gaz eliminat din mediul de reacție  $V_{\text{exp}}$ , se aduce la condiții normale  $V_c$  prin expresia (II.374)

Constanta de viteză se evaluează prin ecuația:

$$k = \frac{1}{t} (\ln(1/(1-y))) \quad (\text{II.378})$$

$V$  se deduce din expresia

$$\bar{V} = v_{\text{CH}_3\text{OH}} 1000/t \cdot V_c \quad (\text{II.379})$$

unde  $t$  - durata reacției, min,  $V_c$  - volumul catalizatorului,  $\text{cm}^3$ .

Constantele  $\alpha$  și  $\beta$  se determină prin metoda grafică, prin folosirea ecuației (II.371).

Din graficul  $\bar{V} \ln[1/(1-y)] = f(\bar{V}y)$  se obține  $\beta = \text{tg } \varphi$ , iar  $\alpha$  este egală cu interceptul dreptei cu ordonata (când  $\bar{V}y = 0$ ), v. z. figura II.19

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cineticii al reacțiilor de descompunere ca alitrică aerogenă în formă a substanțelor organice (figura II.47), două cronometre, pompa cu jet de apă,  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (catalizator), metanol. Schema instalației și cea de funcționare (figura II.47) sunt descrise în lucrarea E 2 (vezi pag. 414)

Admisia soluției de metanol se efectuează prin învârtirea cu precauție a robinetului 4 al biuretei 5. Instalarea presiunii atmosferice se controlează cu ajutorul manometrului 11 și se reglează cu robinetul 9 la căderea în reactor a primei picături de etanol se pune în funcțiune cronometrul și se urmărește variația nivelului în manometru. Robinetul 9 se deschide astfel încât cantitatea de apă care se scurge, să asigure menținerea nivelului zero la manometru. Studiul se efectuează în decurs de 20-25 min. La fiecare 3 min, fără a întrerupe alimentarea cu metanol în reactor, se notează schimbul nivelului soluției de metanol (în biureta 5) și volumul de gaz eliminat în biureta de gaz 8. Viteza de alimentare a soluției de metanol în decursul reacției se menține constantă. Se recomandă a efectua 4-5 determinări, astfel încât raportul vitezelor de alimentare a soluției de metanol să fie 1/2/3/4 și se asigură prin calculul vitezei de cădere în reactor a picăturilor timp de 1 s (se fixează la un alt cronometru folosit special pentru determinarea vitezei de alimentare a soluției în reactor). De exemplu, prima experiență decurge cu viteza de alimentare a unei picături soluție de metanol timp de o secundă. În experiența următoare se stabilește

viteza de alimentare a două picături soluție de metanol în decurs de o secundă ș a m. d.

Dupa 25-30 min (la întreruperea experienței), robinetul 4 se încinde, bureta de gaz din nou se umple cu apă și se începe următoarea experiență

Rezultatele experimentale se introduc în tabelul II 102. În baza datelor obținute se calculează gradul de transformare a metanolului  $y$  (II 376), constanta de viteză  $k$  (II 378),  $V_0$  (II 374) și  $\bar{V}$  (II 379). Datele obținute se introduc în tabelul II 103. În baza acestor date prin folosirea expresiei (II 371) și prin metoda grafică, se determină constantele  $\alpha$  și  $\beta$ .

Pentru a determina energia de activare aparentă, experiența se repetă la trei temperaturi diferite, indicate de profesor (cu menținerea aceleiași viteze de alimentare în reactor a soluției de metanol). În baza acestor date se determină de fiecare dată constanta de viteză (prin expresia (II 378)), iar energia de activare aparentă se determină prin metoda grafică (din graficul care ogăndește dependența  $\lg k = f(1/T)$  (vezi figura II.11)). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II 102, II 103 și II 104.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 102 Volumul de gaz eliminat

$t$ , min	Nivelul soluției de metanol în bureta 5 ml	Volumul de metanol con- sumat, ml	Volumul de gaz în bu- reta de gaz $\theta$ cm <sup>3</sup>	Creșterea vo- lului, cm <sup>3</sup>	Indicele de procentului
--------------	--	---	---	---	----------------------------

Tabelul II 103 Gradul de transformare, constantele  $\alpha$  și  $\beta$

$v_{CH_3OH}$	$\bar{V}$	$v_{CO}$	$y$	$\bar{V}y$	$\bar{V} \ln [1/(1-y)]$	$k = \frac{1}{t} \ln [1/(1-y)]$
--------------	-----------	----------	-----	------------	-------------------------	---------------------------------

Se trasează graficul  $\bar{V} \ln [1/(1-y)] = f(\bar{V}y)$ .

Tabelul II.104. Energia de activare aparentă

$T$ , K		$E_a^* =$
$k = \frac{1}{t} \ln [1/(1-y)]$		

Se trasează graficul  $\lg k = f(1/T)$ .

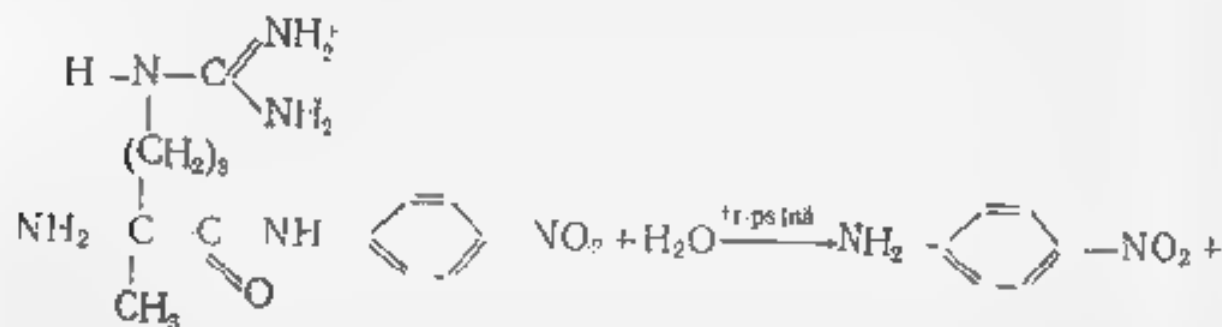
## Lucrarea 1

Cinetica și mecanismul reacției  
de hidroliză catalitică

a *p*-nitroanilid-*N*-benzoi-*L*-argininei cu tripsină

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție  $v_{max}$ ; a constantei Michaelis  $K_m$ ; a constantei de viteză  $k_2$ .

La hidroliza *p*-nitroanilid-*N*-benzoi-*L*-argininei în prezența tripsinei, unul din produși de reacție este *p*-nitroanilina.

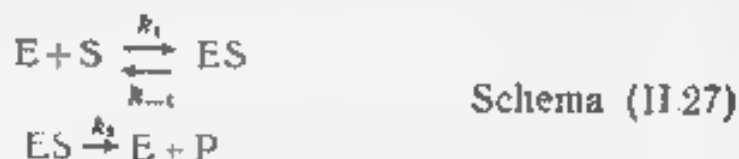


*p*-Nitroanilid-*N*-benzoi-*L*-arginina  
+ alți produși de hidroliză

*p*-Nitroanilina

Deoarece *p*-nitroanilina poate fi determinată prin metoda spectrofotometrică ( $\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{410} = 0,88 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ), ar ce alți produși sunt incolori (ca și substanțele inițiale), la studierea acestei reacții se folosește metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea A.1 (vezi pag. 363)

Mecanismul schematic poate fi prezentat astfel



unde E — enzima (tripsina), S — substratul (*p*-nitroanilid-*N*-benzoi-*L*-arginina).

Viteza de reacție, conform schemei admise, este exprimată prin relația

$$v = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad (\text{II.380})$$

unde  $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$  este constanta lui Michaelis

Când  $[\text{S}] \gg K_m$ :

\* În acest capitol sunt prezentate și alte tipuri de reacții.



$$v = v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (\text{II } 381)$$

Deci, determinând experimental valoarea  $v_{\max}$ , din (II 381) se calculează

$$k_2 = \frac{v_{\max}}{[E]_0} \quad (\text{II } 382)$$

Valoarea  $K_m$  se determină prin metoda grafică, folosind ecuația liniarizată,

$$1/v_0 = 1/v_{\max} + K_m/v_{\max} [S]_0 \quad (\text{II.383})$$

Trasând graficul  $1/v_0 = f(1/[S]_0)$ , se determină  $1/v_{\max}$  și  $K_m$  ( $v_0$  este viteza inițială a procesului; se determină din graficul  $v_t = f(t)$ ; la extrapolarea dreptei obținute pentru  $t=0$  se obține valoarea  $v_0$ ), vezi figura II 48

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii instalație pentru studiu cinetic al reacțiilor enzimice (figura II 41), colorimetru (CFC 2), pH-metru, cronometru soluție de p-nitroamilid-N-benzoil L-arginină ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) tripsină (0,5 mg), soluție de HCl cu concentrațiile de 0,01 mol/l și 0,001 mol/l soluție tampon (pH=8,2)

*Modul de preparare a soluției de enzimă.* 0,5 mg de tripsină se dizolvă în 4,5 ml soluție de HCl cu concentrația de 0,001 mol/l ( $[I]_0 = 2,4 \cdot 10^{-6}$  mol/l.) Soluția obținută se păstrează în frigider.

*Modul de preparare a soluției de substrat* 43,5 mg de p-nitroamilid-N-benzoil-L-arginină (NABA) se dizolvă în 1 ml de dimetilsulfoxid apoi se adaugă prin agitare și încălzire pe baie de apă ( $T = 303 - 313$  K) 99 ml de soluție tampon (pH=8,2). Soluția se pre-

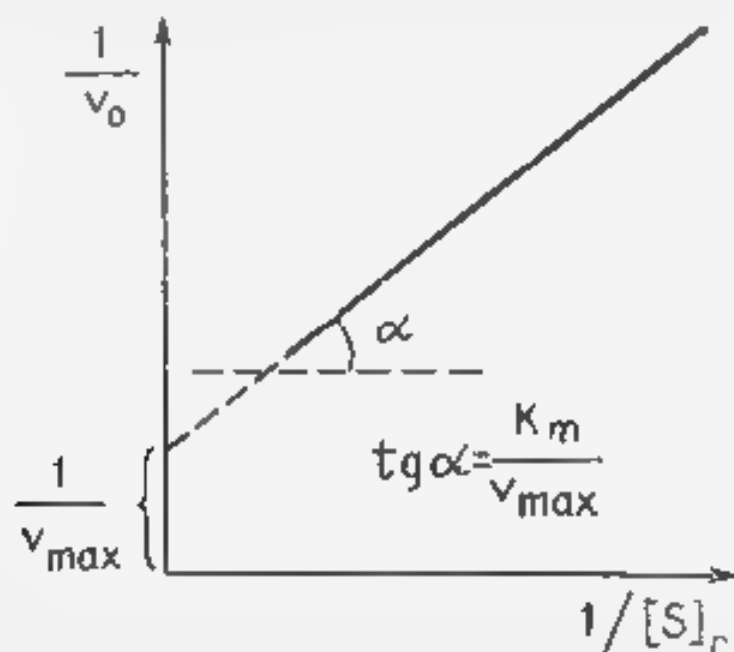


Fig II 48 Dependența  $1/v_0 = f(1/[S]_0)$  pentru reacțiile catalitice enzimatice

para înainte de a începe experiența. Soluția de NABA se poate lăsa timp de 24 ore la temperatura de 303–313 K (la răcire NABA se sedimentează). Soluția originală conține  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l de substrat.

**Modul de preparare a soluției tampon:** 0,05 mol/l de trisoximetilamino-metan și 0,02 mol/l de  $\text{CaCl}_2$  se dizolvă în apă bidistilată și pH-ul soluției obținute se ajustează la 8,2 cu ajutorul soluției de HCl de concentrație de 0,1 mol/l (pentru prepararea 200 ml de soluție tampon sunt necesare 1,02 g de trisoximetilamino-metan și 0,555 g de  $\text{CaCl}_2$ ).

**I. Determinarea vitezei de reacție** În vasul de reacție se introduc succesiv 3,1 ml de substrat, 26,9 ml de soluție tampon. Apoi se pune în funcțiune termostatul (temperatura de la 290 K până la 308 K se indică de profesor). După 7–10 min (necesare pentru termostatarea arstului de reacție) în vasul de reacție se introduce 1 ml soluție de tripsina ( $[1] = 2,4 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Momentul în care este introdusă tripsina se considera începutul reacției, deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul. În timpul reacției (la fiecare 2 min) din vasul de reacție cu pipeta, se au probe, care se introduc în cava de 0,5 cm<sup>3</sup> și imediat se determină densitatea optică a soluției (Modul de lucru la fotocolorimetru vezi în p. 280). După stabilirea densității optice amestecul de reacție din cava se introduce înapoi în vasul de reacție. La determinarea densității optice a amestecului de reacție în cava de soluție etalon se folosesc soluții de substrat (3,1 ml), soluția tampon (26,9 ml) și 1 ml de HCl (concentrația de 0,001 mol/l) (din loc de tripsină). În soluția etalon se introduce același volum de soluție de HCl.

Reacția se întrerupe peste 10–12 min. Rezultatele experimentale ( $A_{410}(t)$ ) se prezintă sub forma graficului  $A_{410}(t)$  (fig. 11.10). În cazul exactit. [S] în mediul de reacție este de  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. La indicația profesorului pot fi luate alte concentrații de substrat (de la  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l până la  $6 \cdot 10^{-4}$  mol/l). În acest caz, în se face recalcularea concentrației de substrat și a soluției tampon, care se introduce în vasul de reacție.

Viteza de reacție  $v_t$  se determină în baza expresiei

$$v_t = \frac{\Delta A_{410}}{\Delta t \cdot \varepsilon_{410} \cdot l} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad (11.384)$$

unde  $\Delta A_{410}$  variația densității optice a soluției în intervalul de timp  $\Delta t$ (s),  $\varepsilon_{410}$  coeficientul de extincție, l/mol cm al proteinelor,  $l = 1$  la  $\lambda_{\text{max}} = 410$  nm,  $l$  – grosimea cavit. opt. Din graficul  $A_{410}(t)$ , prin prelungirea dreptei obținute la  $t = 0$  se determină valoarea inițială a vitezei de reacție  $v_0$ .

Din toate experiențele se calculează se înregistrează în tabelul 11.10.

**II. Determinarea vitezei maxime de reacție  $v_{\text{max}}$  și a constantei lor  $K_m$ ,  $k$ .** Prin modul descris în p. I se determină valorile pentru diferite concentrații initiale de substrat  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l

(3,1 ml)\*,  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l (6,2 ml),  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/l (9,1 ml),  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/l (12,4 ml),  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l (15,5 ml),  $6 \cdot 10^{-4}$  mol/l (18,6 ml)  $7 \times 10^{-4}$  mol/l (21,7 ml),  $8 \cdot 10^{-4}$  mol/l (24,8 ml)

Concentrația enzimei în toate experiențele este aceeași  $7,7 \times 10^{-8}$  mol/l (1 ml). Datele experimentale obținute se introduc în tabelele II 105 și II 106. Se prezintă graficele  $v_0 = f([S]_0)$  și  $1/v_0 = f(1/[S]_0)$ , în baza cărora se determină  $v_{\max}$  și  $K_m$  (vezi figura II 48), iar  $k_2$  se calculează cu expresia (II 382).

Datele calculate se introduc în tabelul II 106.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 105. Viteza de reacție

ml de S de concentrație inițială de ... mol/l,  
ml de E de concentrație inițială de ... mol/l;  
ml de soluție tampon,  
 $T = \dots$  K,  
 $l = \dots$  cm

$t, s$	$A$	$\Delta A, M$	$v_1 = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot r \cdot l},$ mol/l s	$v_0, \frac{\text{mol}}{l \cdot s}$
--------	-----	---------------	---	-------------------------------------

Tabelul II 106. Viteza maximă de reacție

$[S]_0, \text{mol/l}$		$v_{\max} =$
$1/[S]_0$		$K_m =$
$v, \text{mol/l s}$		$k_2 =$
$1/v_0$		

\* În paranteze sunt indicate volumele de substrat, care se introduc în mediul de reacție pentru a obține concentrația corespunzătoare de substrat. Volumul total de reacție rămâne neschimbat și este egal cu 31 ml (se măsoară corespunzător volumul de soluție tampon care se adaugă în mediul de reacție).

## Lucrarea 2

### Reacții oscilante

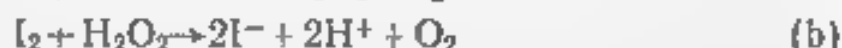
#### Reacția ionilor de iod cu peroxidul de hidrogen\*

Scopul lucrării stabilirea frecvenței de oscilație, a constantei de viteză a reacției; a ordinului de reacție în raport cu concentrația ionilor de iod și energiei de activare

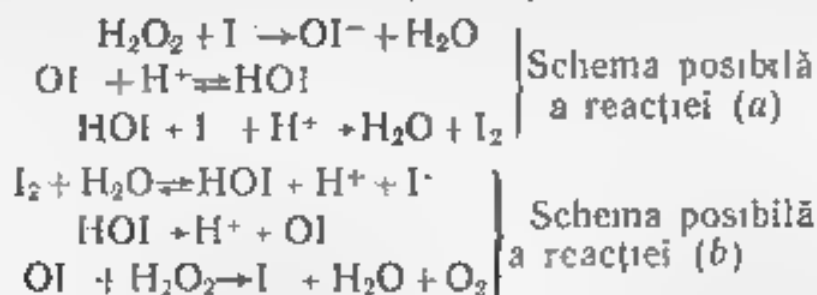
La interacțiunea ionilor de iod cu peroxidul de hidrogen în soluții acide apoase se obține  $I_2$



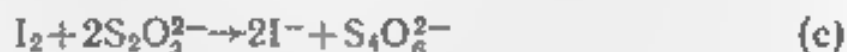
Iodul molecular reacționează cu  $H_2O_2$  regenerând ioni de iod:



Deci, în decursul reacției concentrațiile ionilor de iod și iod liber oscilează, ( $[I^-]$  se micșorează, iar  $[I_2]$  se mărește în decursul reacției (a) și, respectiv, se regenerează sau se consumă în reacția (b). Astfel de procese decurg după schema reacțiilor de compensare. De menționat că reacțiile (a) și (b) decurg după un mecanism mai complicat, care nu este stabilit definitiv. Una din schemele posibile ale acestor reacții pot fi prezentate sub forma:



Cinetica reacției poate fi studiată prin titrarea iodului liber format în timpul reacției (fără a lua probe din mediul de reacție) cu tiosulfatul de sodiu. Titrantul se consumă prin reacția



În prezența amidonului în momentul atingerii punctului echivalent apare culoarea albastră ca rezultat al formării compusului iodului liber cu amidonul. Întrucât culoarea albastră apare brusc peste un interval strict determinat, astfel de reacții sunt considerate ca «ceasornice chimice».

\* Această reacție decurge după schema reacțiilor de compensare, iar în prezența ionilor de  $S_2O_3^{2-}$  poate fi considerată ca o reacție care modelează reacțiile oscilante (astfel de reacții sunt numite «ceasornice chimice»).

La adăugarea tiosulfatului de sodiu, în sistem nu are loc reacția (b), deoarece  $I_2$  reacționează cu  $S_2O_3^{2-}$  și se produce regenerarea ionilor de  $I^-$  conform reacției (c)

Viteza de reacție se exprimă prin ecuația,

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k' [H_2O_2] [I^-]^n \quad (II.385)$$

unde  $k'$  — constanta de viteză;  $n$  — ordinul parțial de reacție în raport cu  $[I^-]$ .

Deoarece în timpul reacției  $[I^-] = \text{const.}$ , se poate scrie:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2] \quad (II.386)$$

unde

$$k = k' \cdot [I^-]^n \quad (II.387)$$

Deci reacția studiată poate fi considerată pseudomonomoleculară (reacție de ordinul unu). Constanta de viteză poate fi calculată prin expresia

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} \quad (II.388)$$

(unde  $[H_2O_2]_0$  și  $[H_2O_2]$  sunt concentrațiile inițiale și, respectiv, la timpul  $t$  ale peroxidului de hidrogen), sau

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} \quad (II.389)$$

unde  $V_\infty$  și  $V$  sunt volumele de  $Na_2S_2O_3$  consumate la titrarea iodului la sfârșitul reacției și, respectiv, la timpul  $t$ .

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: vas de reacție termostatat (fig. II.41), cronometru, agitator magnetic, biurelă gradată cu robinet,  $NaI$  (0,025 mol/l),  $H_2SO_4$  (1 mol/l),  $H_2O_2$  (0,05 mol/l),  $Na_2S_2O_3$  (0,01 mol/l), soluție de amidon (1%) proaspăt preparată,  $(NH_4)_2MoO_4$  (1 mol/l).

**I. Determinarea frecvenței de oscilație și a constantei de viteză.** În vasul de reacție se introduc succesiv 20 ml soluție de  $NaI$  (0,025 mol/l) și 1 ml de acid sulfuric (1 mol/l). Apoi se pun în funcțiune agitatorul magnetic și termostatul (temperatura de la 293 K până la 308 K este indicată de profesor). În continuare deasupra vasului de reacție se fixează biurela cu soluție de  $Na_2S_2O_3$  cu concentrația de 0,01 mol/l. Apoi se introduce în mediul de reacție (cu ajutorul biuretei gradate cu robinet) 1 ml de titrant. În amestecul de reacție se mai adaugă 0,2 ml soluție de amidon (de 1%). După 7—10 min necesare pentru termostatarea soluției, în vasul de reacție se introduc 4 ml soluție de peroxid de hidrogen cu concentrația de 0,05 mol/l, termostată în prealabil la tempe-

ratura de reacție. Momentul introducerii peroxidului de hidrogen se considera începutul reacției (se pune alinațione cronometrul). Mersul reacției se urmărește vizual. La apariția culorii albastre în soluție, se fixează timpul și concomitent se adaugă (cu ajutorul buretei gradate fixate deasupra vasului de reacție) 1 ml de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,01 mol/l). Dacă nu se notează timpul de apariție a culorii albastre și în acest moment se adaugă totuși 1 ml de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Se procedează astfel de 6-8 ori fără a opri cronometrul. Cu foarte mare precauție se adaugă de fiecare dată 1 ml de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (se asigură adăugarea 1 ml de tiosulfat de sodiu cu mare precizie). Se cere mare atenție și la stabilirea cu precizie a momentului apariției culorii albastre (colorarea apare brusc), cât și respectarea exactului mod de introducere a porțiunilor de titrant în mediul de reacție.

La finalizarea experimentelor obținute se determină frecvența medie de oscilație (pentru concentrația de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  folosită ca titrant), cât și valorile  $V_1$  (volumul de soluție de tiosulfat consumat la titrarea iodului la timpul  $t$ ).

Pentru determinarea valorii  $V_2$  (volumul total de soluție de tiosulfat consumat la titrare) înmod care se ține seap la temperatura camerei decurge timpul  $t_2$  după care în mediul de reacție se introduce 5 picături de ceticlor (5 picături de molibdat de amoniu de concentrație de 1 mol/l). Volumul de soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,01 mol/l), consumat la titrarea iodului care se obține este  $V_2$ . Valoarea constantelor de viteză se determină și se exprimă (II.300) sau în funcție de granulele  $\ln(V_2 - V_1) - \ln(V_2 - V_1)$  (vezi figura II.5).

Datele obținute se prezintă în tabelul II.107.

**II. Determinarea ordinului de reacție în raport cu concentrația iodului.** Prin modul descris în p. I se determină valorile constantelor de viteză pentru două concentrații molare diferite de  $\text{I}_2$  ( $\text{NaI}$ ). De exemplu se realizează pentru concentrațiile  $[\text{NaI}] = 2$  ori  $[\text{NaI}] = 1$  mol/l. Dacă se folosește în p. I valoarea  $[\text{NaI}] = 2$  ori  $[\text{NaI}] = 1$  mol/l, trebuie să se realizeze două serii de experimente de reacție se adaugă 10 ml de apă distilată mai mult decât în p. I (10 ml de apă de  $\text{NaI}$ ). Temperatură și concentrațiile ceticlorului reactiv se mențin constante și în p. I. Datele obținute (II.187) pentru primul set de reacție se obține expresia

$$r = \lg(k_2/t_2) - \lg(k_1/t_1) \quad (\text{II.300})$$

unde înțeleg 1 și 2 se referă la două valori experimentale.

În baza expresiei (II.187), folosind valorile obținute a ordinului de reacție se poate calcula și constanta  $k'$ .

Datele experimentale și calculele se introduc în tabelele II.107 și II.108.

**III. Determinarea energiei de activare.** Prin modul descris în p. I și p. II se determină valorile constante  $k$  și  $k'$  la două temperaturi diferite (de 1-298 K până la 313 K, care sunt indicate de profesor). Energia de activare se calculează prin expresia

(II 8.) sau se determină prin metoda grafică (vezi figura II 11).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.107 și II 109.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 107. Constanta de viteză

ml de soluție de NaI,  
ml de soluție de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
T = ... K  
Volumul total de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumat la titrare V<sub>∞</sub> = ... ml.

Nr	Volamul de soluție de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,01 mol/l), ml	Timpu l de la începutul reacției până la apariția culorii, s	V <sub>∞</sub> - V	ln V <sub>∞</sub> - V	k = 1/t ln $\frac{V_{\infty}}{V_{\infty}-V}$	k <sub>m</sub>	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$
----	--	--	--------------------	-----------------------	--	----------------	--------------------------

k calculat prin metoda grafică =

Frecvența de oscilație =

Se trasează graficul lg (V<sub>∞</sub> - V) = f(t).

Tabelul II 108. Ordinul de reacție

T = ... K

[I <sup>-</sup> ] <sub>1</sub> , mol/l	
k <sub>1</sub>	
[I <sup>-</sup> ] <sub>2</sub> , mol/l	
k <sub>2</sub>	

$$n = \frac{\lg(k_2/k_1)}{\lg([I^-]_2/[I^-]_1)},$$

Tabelul II 109 Energia de activare

T <sub>1</sub> , K	k <sub>1</sub>	lg k <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> , K	k <sub>2</sub>	lg k <sub>2</sub>	E <sub>a</sub> calc	E <sub>a</sub> graf
--------------------	----------------	-------------------	--------------------	----------------	-------------------	---------------------	---------------------

După efectuarea determinărilor la trei temperaturi, se trasează graficul lg k = f(1/T) din panta dreptei se evaluează E<sub>a</sub>.

### Lucrarea 3

#### Dizolvarea marmurii în acid clorhidric

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție, a constantei efective de viteză; a energiei de activare, a coeficientului de temperatură, a regimului cinetic sau difuzional de decurgere a reacției.

Reacțiile eterogene decurg la interfețe. Reacția eterogenă, care are loc la particulele unui reactant solid și a unui lichid include următoarele procese succesive:

— migrația reactantului din faza lichidă către suprafața fazei solide,

- adsorbția reactantului lichid pe suprafața celui solid,
- reacția superficială propriu-zisă,
- desorbția produsilor de reacție;

— migrația produsilor de reacție în interiorul fazei lichide.

Oricare din stadiile sus menționate pot determina viteza de reacție. Când reacția chimică propriu-zisă se desfășoară cu o viteză suficient de mare, procesul catalitic global poate fi limitat de fenomenul de difuzie. În caz contrar (când viteza reacției superficiale este cea care limitează cel mai mult viteza a procesului global), oglindesc regulăritățile ce desfasurare a reacției chimice propriu-zise. Când viteza de reacție este limitată de difuziunea reactantului (reactantilor) lichid spre suprafața celui solid, se considera că reacția are loc în domeniul de difuzie. În acest caz cinetica procesului este determinată de legile difuziei. Când viteza de reacție globală este determinată de viteza reacției propriu-zise, se consideră că reacția decurge în domeniul cinetic.

Atunci când cinetica procesului este determinată de legile difuziei, viteza de reacție la condițiile date poate fi o limita pornind de la prima lege a lui Fick

$$\frac{dn}{dt} = -D\alpha \frac{dx}{dt} \quad (\text{II.391})$$

unde  $dn/dt$  — cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp prin suprafața fixă  $\alpha$  în direcția creșterii valorii  $x$ ,  $D$  — coeficientul de difuzie,  $dx/dt$  — gradientul de concentrație.

Notând prin  $C_s$  și  $C_\infty$  concentrațiile superficiale și în volum ale reactantului în faza lichidă pentru  $dx/dt$  (în cazul de staționaritate a sistemului de difuzie) se poate scrie

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{C_s - C_\infty}{\delta} \quad (\text{II.392})$$

unde  $\delta$  este grosimea stratului aderent prin care are loc difuzia (deși grosimea acestuia depinde de mărimea vitezei de agitare a amestecului, el, de regula, cauzează decurgerea procesului în domeniul de difuzie).



Introducând expresia (II.392) în (II.391), pentru viteza de difuzie se obține

$$v_d = - \frac{dn}{dt} = \frac{Dz}{\delta} (C_v - C_s) \quad (\text{II.393})$$

sau

$$v_d = \sigma \beta (C_v - C_s) \quad (\text{II.394})$$

unde  $\beta = \frac{D}{\delta}$  poartă numele de coeficient de transfer de masă sau constantă specifică de difuzie.

Atunci când reacția propriu-zisă este rapidă (anume astfel decurge reacția de dizolvare a marmurii) și viteza de amestecare a soluției este comparativ mică, se poate admite că la suprafața reactantului solid (marmurii) concentrația reactantului lichid (acidului clorhidric) este nulă,  $C_s = 0$ . Deci ecuația (II.393) poate fi reprezentată sub forma:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{Dz}{\delta} C_v \quad (\text{II.395})$$

sau

$$- \frac{dn}{dt} = \sigma \beta C_v \quad (\text{II.396})$$

Variația concentrației substanței lichide (acidului) în volumul  $V$  este determinată de cantitatea de substanță lichidă (acid) difuzată  $dn$  prin relația:

$$\frac{dn}{dt} = - V \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.397})$$

de unde pentru viteza de reacție se obține expresia\*

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\sigma \beta}{V} C_v \quad (\text{II.399})$$

sau:

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{k}{V} C_v \quad (\text{II.400})$$

unde  $k = \sigma \beta = \frac{\sigma D}{\delta}$ .

\* Viteza medie de reacție  $\bar{V}$  poate fi calculată utilizând expresia

$$\bar{V} = - \frac{1}{S} \frac{dC}{dt} = - \frac{1}{S} \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.398})$$

unde  $C_2$  și  $C_1$  — concentrațiile reactantului lichid (acidului) respectiv la timpurile  $t_2$  și  $t_1$ ;  $S$  — suprafața reactantului solid (marmurii). Pentru cazul examinat când corpul solid reprezintă un cilindru  $S = 2\pi r l$  unde  $r$  este raza, cm, iar  $l$  — înălțimea cilindrului, cm, de marmură (vezi fig. II.49)

Prin integrarea ecuației (II 400) între limitele  $t = 0$ ,  $t$  și  $C_0$ ,  $C$  pentru  $k$ , se obține:

$$k = \frac{2,303 V}{t} \lg \frac{C_0}{C} \quad (\text{II 401})$$

unde  $C_0$  și  $C$  reprezintă concentrația reactantului lichid (acidului) la începutul reacției ( $t=0$ ) și la timpul  $t$ .

Prin integrarea ecuației (II 400) între limitele  $t_1$ ,  $t_2$  și  $C_1$ ,  $C_2$  pentru  $k'$ , se obține

$$k' = \frac{2,303 \cdot V}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{II 402})$$

unde  $C_1$  și  $C_2$  sunt concentrațiile reactantului lichid (acidului) în intervalul de timp  $t_1$  și  $t_2$ .

Prin determinarea valorilor constantelor de viteză la diferite temperaturi poate fi calculat coeficientul de temperatură

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = f \quad (\text{II 403})$$

De menționat că pentru o reacție care decurge în domeniul de difuzie în mediu lichid  $f \approx 1-2$ , având o valoare cu mult mai mică decât coeficientul de temperatură al reacției, viteza careia este determinată de reacția propriu zisă ( $f=2-4$ ). În baza valorilor constantelor de viteză la diferite temperaturi poate fi calculată energia de activare a reacției conform relației (II 81) sau utilizând reprezentarea grafică a ecuației (II 79) (trăsând graficul  $\lg k = f(1/T)$ ,  $E_a$  se calculează din valoarea coeficientului unghiular al dreptei:

$$\lg \alpha = - \frac{E_a}{2,303 R}$$

Ca indicator că reacția se desfășoară în domeniul de difuzie poate fi:

a) dependența vitezei de reacție de mărimea vitezei de agitare a amestecului reactant;

b) influența mică a temperaturii asupra vitezei de reacție,

c) influența viscozității mediului asupra vitezei de reacție.

Trecerea procesului din domeniile de difuzie în cel cinetic poate fi efectuat prin:

a) mărirea vitezei de agitare a amestecului reactant (aceasta conduce la micșorarea grosimii stratului aderent  $\delta$  și, corespunzător, la creșterea constantei specifice de difuzie  $\beta$ ;

b) micșorarea temperaturii (la modificarea temperaturii cu 10 grade, viteza de difuzie se schimbă de 1,2 ori în mediu lichid, iar viteza reacției chimice de 2-4 ori, deci la micșorarea temperaturii viteza reacției chimice scade mai rapid decât viteza de difuzie. La temperaturi joase procesele mai frecvent decurg în domeniul cinetic).

De menționat că tratarea proceselor eterogene ca procese care decurg în domeniul pur cinetic sau în domeniul pur difuzional se

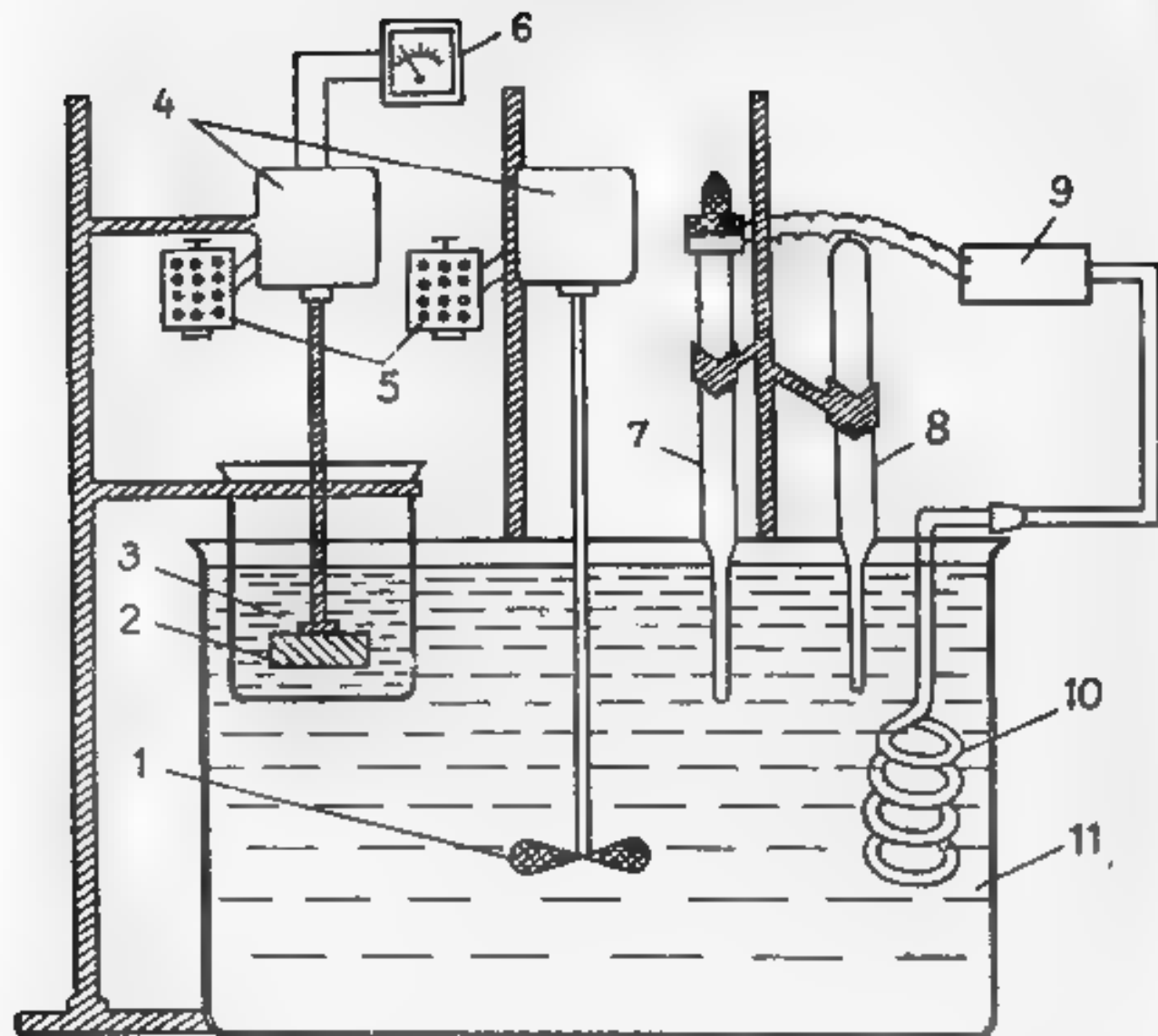


Fig. II.49. Schema instalației pentru studierea cineticii reacției de dizolvare a marmurii în acid clorhidric.

considera ca două cazuri limită. De obicei, viteza a astfel de procese este influențată atât de factorii de difuzie, cât și de cei cinetici (deci mai frecvent reacția decurge într-un domeniu intermediar).

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț deschis cu apă (figura II.49), motorul lui Corren, HCl (0,10 mol/l sau 0,075 mol/l, 0,050 mol/l), marmura în formă de cilindri (figura II.49), NaOH (0,10 mol/l sau 0,15 mol/l 0,20 mol/l), fenolftaleină.

I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. Într-un pahar chimic cu volumul de 800–850 cm<sup>3</sup>, se introduc 300–350 ml soluție de HCl (concentrația se indică de profesor) care mai apoi se fixează în termostatul cu apă (vezi fig. II.49). În continuare la termometrul de contact se stabilește temperatura indicată de profesor (de la 293 până la 313 K) și se conectează termo-

statul. După 10—15 min, necesare pentru termostatarea soluției de HCl, în paharul cu soluția de HCl se introduce marmura în formă de cilindru fixată pe axa de rotație a motorului lui Uorren. Concomitent cu aceasta se stabilește numărul de rotație a motorului lui Uorren (indicatorul de rotație se stabilește în poziția 1—4, după indicația profesorului) și se cronometrează timpul care se consideră timpul de început al reacției. După intervale anumite de timp de la începutul reacției (după indicațiile profesorului), din mediul de reacție se iau cu pipeta gradată probe (10 ml) în care prin titrare (cu NaOH de 0,10 mol/l sau 0,15 mol/l, 0,20 mol/l în prezența fenolftaleinei) se determină concentrația acidului corundic\*. În baza datelor experimentale, se calculează viteza medie de reacție (vezi ecuația (II 398) și constanta efectivă de viteză (vezi ecuația (II 401) sau (II 402)\*\*). Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II 108.

II. Determinarea coeficientului de temperatură, a energiei de activare și stabilirea regimului în care decurge reacția. Prin modul descris în p. I, se determină constanta efectivă medie de viteză la diferite temperaturi (după indicația profesorului). În baza datelor experimentale se calculează coeficientul de temperatură (vezi ecuația (II 403)) și energia de activare (vezi ecuația (II 8.)), sau prin metoda grafică, vezi ecuația (II 79) și fig. II 11 apoi (la indicația profesorului) se determină viteza de reacție la un număr diferit de rotație al motorului lui Uorren. În baza datelor obținute, se conch. de în ce regim decurge reacția în condițiile utilizate. Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelele II 108 și II 109.

### Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II 108 Viteza medie de reacție, constanta efectivă de viteză  
Volumul total de HCl (0,1 mol/l) este de ... ml,  
Suprafața marmurii, este de ... cm<sup>2</sup>

$t_1$ , s	$C_{HCl}$ , mol/l	$V$ , cm <sup>3</sup> mol/l.s	$k$	$k_m$	$\frac{\Delta k}{k}$ , %	$\frac{\Delta k}{k}$ , %

\* De menționat că volumul de HCl în paharul chimic trebuie să fie îndestulător ca cilindru de marmură să rămână acoperit complet cu soluție de HCl chiar și după ultima probă luată din mediul de reacție.

\*\* De menționat că constantele de viteză calculate au semnificație relativă deoarece ele includ un șir de factori nedeterminați și pot fi utilizate ca caracteristici pentru reacția dată care decurge în condițiile în care a fost realizată reacția.

Tabelul II 109. Coeficientul de temperatură și energia de activare

$T, K$				
$k_m$				
$f$				
$E_a$				
Poziția indicatorului de rotație				
Viteza de reacție, $cm^{-2} \times$ $\times mol/l \cdot s$				

## Lucrarea 4

### Descompunerea termică a permanganatului de potasiu

Scopul lucrării: studiul cinetic al procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu (reacție topochimică), determinarea constantei de viteză și a energiei de activare.

Descompunerea termică a permanganatului de potasiu se desfășoară potrivit ecuației stoechiometrice



De menționat că astfel de reacții, care pot fi prezentate în mod global sub forma



(unde  $R_{(s)}$  reprezintă reactantul solid, iar  $P_{(s)}^1$  și  $P_{(g)}^2$  — produși în fază solidă și, corespunzător, gazoasă), la care interacțiunea chimică nu este înfrântă de difuzie, se numesc topochimice.

Pentru reacțiile topochimice este caracteristică creșterea accelerată a vitezei de reacție până la atingerea unei valori maxime, apoi scăderea ei anulându-se, când întreaga cantitate de reactant s-a descompus. Curba cinetică a unor astfel de reacții are forma de sigmoidă (vezi figura II 50). Aceasta se explică prin faptul că reacția topochimică începe, de regulă, într-un număr mic de zone pe suprafața reactantului cu reactivitate înaltă. În decursul reacției

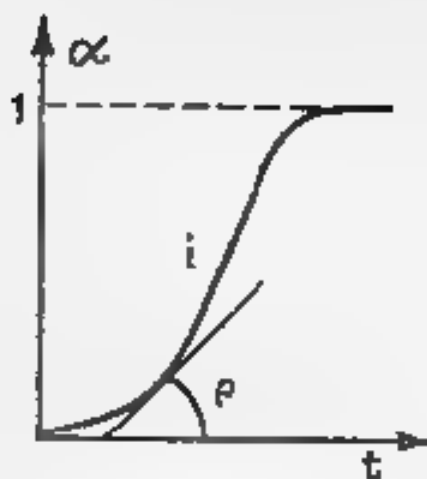


Fig. 1150 Curba cinetică de descompunere termică a solidelor

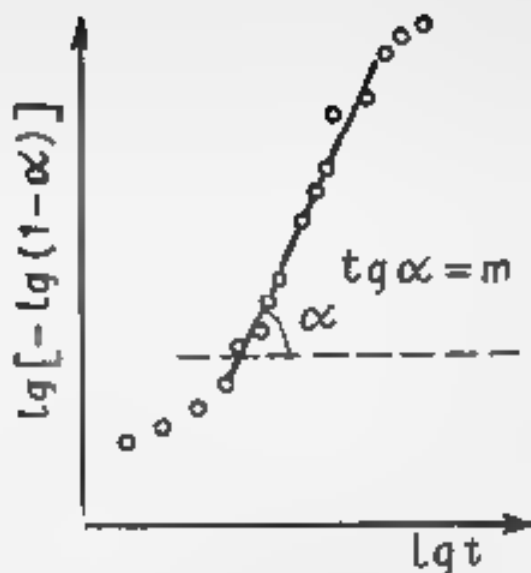


Fig. 1151 Determinarea grafică a constantei empirice  $m$

are loc extinderea zonelor de reacție (ceea ce cauzează mărirea vitezei de reacție), care, la un moment dat (când  $t = t_{\max}$ ), ocupă toată suprafața reactantului iar ca rezultat viteza de reacție devine maximă (vezi figura 1150). Scăderea vitezei de reacție, când  $t > t_{\max}$ , este cauzată de reducerea suprafeței globale a zonelor de reacție.

Întrucât reacțiile topochimice se desfășoară numai la suprafața reactantului solid viteza de reacție n. poate fi caracterizată prin schimbul în timp al concentrației lui.

Evoluția procesului de descompunere a solidelor se caracterizează din punct de vedere experimental cu ajutorul parametrului adimensional, denumit grad de descompunere ( $\alpha$ )

$$v = \frac{d\alpha}{dt} \quad (11.404)$$

unde

$$\alpha = N_t / N_0 \quad (11.405)$$

$N_0$ ,  $N_t$  — cantitatea de solid inițială (la  $t = 0$ ) și descompusă către timpul  $t$ . Așadar, valorile parametrului  $\alpha$  sunt cuprinse în intervalul (0—1). Deci viteza de reacție  $\frac{dx}{dt}$  reprezintă cantitatea de solid — exprimată în fracțiuni de unitate — care se descompune în unitatea de timp.

Una din ecuații care permite calculul constantei de viteză la studiu cinetic al reacțiilor topochimice a fost dedusă de Erofeev. Forma ei finală poate fi prezentată astfel

$$\alpha = 1 - e^{-k t^m} \quad (11.406)$$

unde  $k$  — constanta de viteză,  $t$  — timpul pentru valoarea corespunzătoare  $\alpha$ ;  $m$  — constantă empirică

Prezentând ecuația (II.406) sub forma:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg k + m \lg t \quad (\text{II.407})$$

din graficul  $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$  se determină valoarea constantei  $m$  (vezi figura II.51). Cunoscând valoarea  $m$ , prin expresia (II.407) se calculează constanta de viteză ( $\lg k$ ). În raport cu intervalul de timp utilizat, poate fi calculată constanta de viteză a procesului «accelerat» sau de «frânare» (vezi figurile II.50, II.51). Determinând valorile constantelor de viteză la două temperaturi (pentru aceeași valoare a constantei  $m$ ), poate fi calculată și energia de activare a reacției topochemice, utilizând ecuația (II.81) (când sunt cunoscute constantele de viteză la trei sau mai multe temperaturi, pentru determinarea energiei de activare se utilizează metoda grafică, vezi figura II.11).

Un alt mod de determinare a constantei de viteză are la bază ecuația vitezei exprimată astfel

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1-\alpha) \quad (\text{II.408})$$

Prin integrarea ecuației (II.408), se obține expresia

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + \text{const} \quad (\text{II.409})$$

cunoscută sub denumirea de legea lui Proul și Tompkins

Ecuația (II.409) conduce la un grafic forma căruia este reprezentată în figura II.52

Din pantele drepte ale  $AB$  și  $BC$  pot fi calculate constantele de viteză  $k_1$  și  $k_2$  pentru perioada de «accelerare» și, respectiv, de «frânare» a procesului de descompunere. Energia de activare (a procesului de «accelerare» sau de «frânare») se calculează ca și în cazul descris mai sus (utilizând valorile constantelor de viteză ale procesului determinate la diferite temperaturi, vezi ecuația (II.81)).

De menționat că pentru reacția de descompunere termică a permanganatului, de potasiu gradul de avansare se poate aprecia măsurând în condiții izobar-izoterme — volumul de gaz eliberat. În baza datelor obținute se trasează curba cinetică  $V=f(t)$  și se

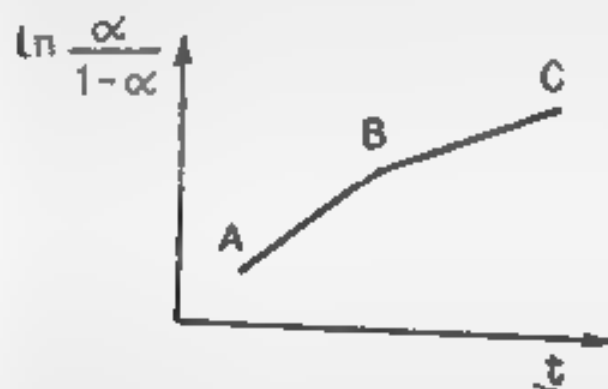


Fig. II.52. Dependența  $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = f(t)$  pentru procesul de descompunere termică a permanganatului de potasiu

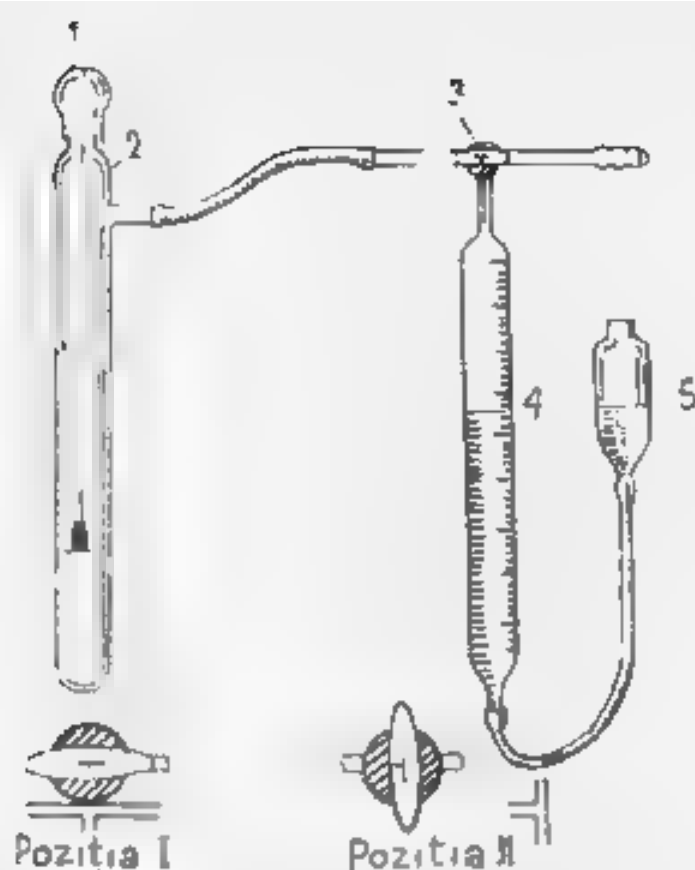


Fig. 11.53 Schema instalației pentru studierea cineticii reacțiilor topochimice

calculează  $\alpha = V_t/V_\infty$  pentru diferite intervale de timp (unde  $V_t$  și  $V_\infty$  reprezintă volumul de oxigen eliberat către timpul  $t$  și corespunzător la terminarea reacției), apoi se determină valorile  $1-\alpha$  ș. a. m. d. (vezi tabelele II.110 și II.111)

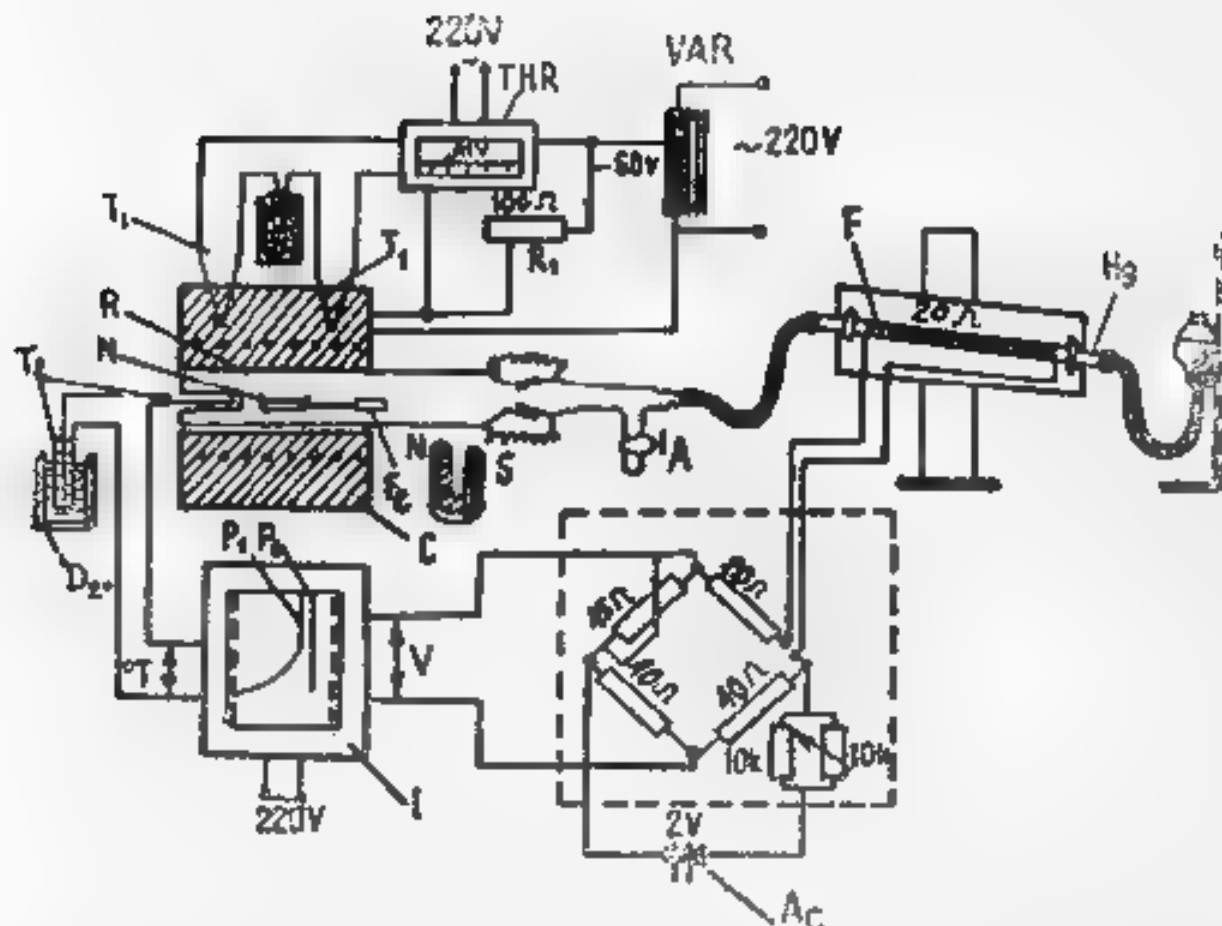
Deci, pentru studiul cinetic al reacției de descompunere termică a permanganatului de potasiu poate fi folosită metoda volumetrică

### Modul de lucru

Utilajul și reactivii instalați care includ dispozitiv pentru înregistrarea volumului de gaz (figura 11.53 sau 11.54), permanganat de potasiu (0,1–0,4 g pentru fiecare experiență)

**La sala 1** Experiența se efectuează la instalația, schematică care este reprezentată în figura 11.53. Mai întâi la termostaț se stabilește temperatura la care se va desfășura reacția (de la 510 K până la 560 K, după indicația profesorului). Pentru aceasta la termometrul de contact se fixează temperatura corespunzătoare (vezi anexa) și termostatul se conectează la sursa de curent. Apoi în termostaț se introduce reactorul 2 pentru termostatarea lui în decurs de 10–15 min la temperatura de reacție. În acest timp la balanța analitică se cântăresc 0,2–0,4 g de  $\text{KMnO}_4$  (după indicația profesorului). Apoi robinetul 3 se stabilește în poziția I și se echilibrează nivelul lichidului din biureta gradată 4 și tubul de nivel. În continuare cu atenție se introduce în reactor biurexul de fier cu permanganat







se stinge cu regularitate, se poate considera ca sistemul de reglare al temperaturii a intrat în regim staționar. În aceste condiții, se notează încălzirea termometrului, care trebuie să se mențină constantă cu o precizie de  $\pm 0,5^\circ$ , și cele ale înregistratorului mV. Aceste operațiuni se repetă, pasând succesiv reperul termoregulatorului la pozițiile 4-4 și 4-5. Depășirea reperului se face numai când acesta se află în partea inferioară a cadranelor, deoarece în caz contrar se poate deteriora iantrul hidrometruului. Cu aceste operațiuni se trasează diagramele  $Z=f(T)$  și  $Z'=f(T)$ , unde  $Z$  și  $Z'$  reprezintă poziția reperului pe cadranul termoregulatorului (Z - 2-3-4-4, 4) respectiv încălzirea înregistratorului mV (reperul de curgere roșu)  $T$  - temperatura vaporilor de apă în reactor, indicată de termometru.

În partea 1-1-1 a reactorului se va înregistra curba de compunere termodinamică a purtatului de polimer la temperatura de 340 K. După înregistrarea  $Z=f(T)$  se determină poziția  $Z$  la care se poartă reperul termoregulatorului, poziția care corespunde sa se mențină o temperatură de circa 340 K. După fixarea reperului în poziția  $Z$ , în reactor se introduce o cantitate de aproximativ 100 mg de polimer de polimer, se închide reactorul și se conectează la termoregulator. După ce se stabilește temperatura, se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

În partea 1-1-1 a reactorului se va introduce o cantitate de 10 kg de polimer, se închide reactorul și se conectează la termoregulator. După ce se stabilește temperatura, se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

Se trage curba de compunere termodinamică și se poartă reperul de nouă în poziția  $Z$ . După înregistrarea curbei se trage curba  $Z'=f(T)$  și se trage curba de compunere termodinamică.

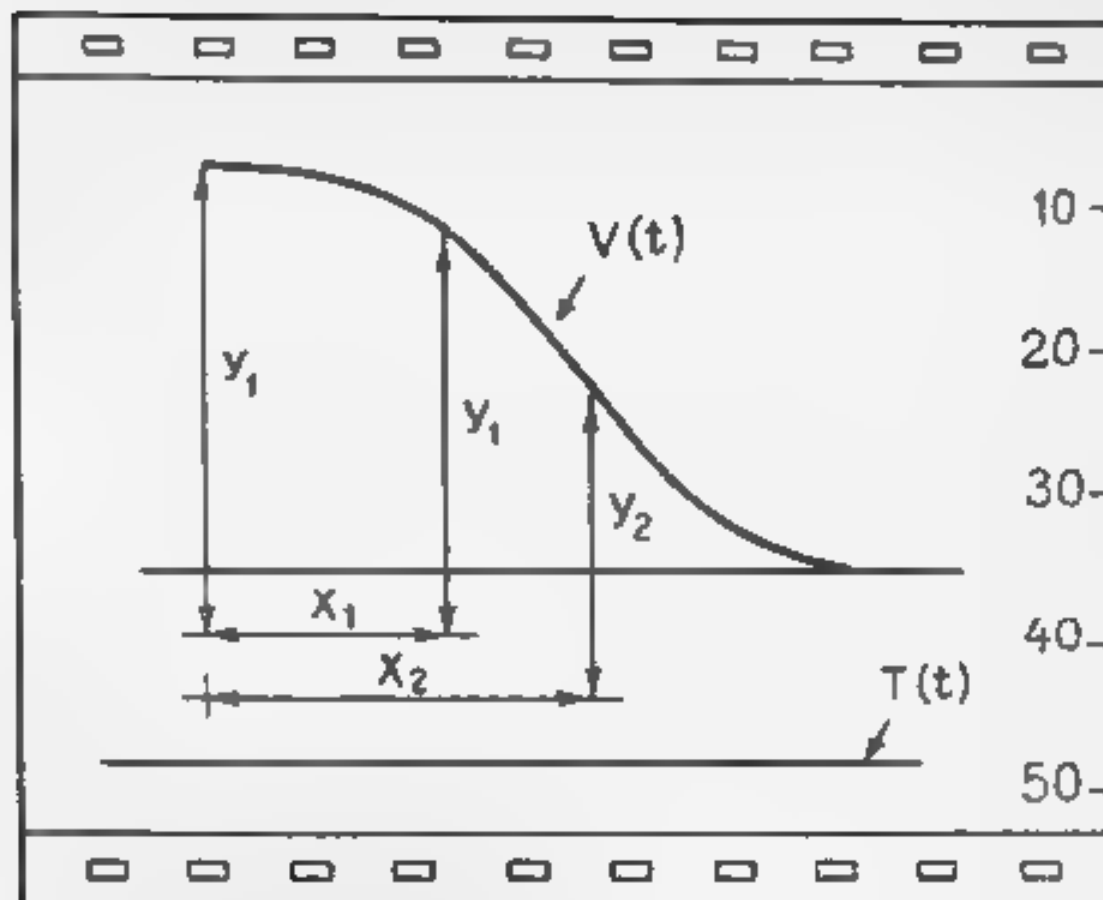


Fig. 11.55 Graficul tensiunii de dezechilibrare

Nr.	$y$ , cm	$1-\alpha = \frac{F}{F_0}$	$\alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$x$ , cm	$t = \frac{\lambda}{2}$ , min
1							
2							
3							
4							
5							

unde  $y$  și  $\lambda$  reprezintă ordonatele, respectiv abscisele punctelor (1, 2, 3, 4, 5, ...) considerate pe curba înregistrată (vezi figura 11.55) cu ajutorul datelor din tabel se trasează graficele  $1 - \alpha = f(t)$  și  $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = f(t)$  pentru cele două temperaturi  $\lambda$  de care exacta a temperaturii procei în decursul procesului de descompunere se determină cu ajutorul diagramei  $Z' - f'(T)$  și curbei trasate de înregistrator. Ultima reprezentare conduce la un grafic de forma celui schițat în figura 11.52 ( $\lg(\alpha / 1 - \alpha) = f(t)$ ), ceea ce arată că ecuația (II.409) descrie satisfăcător cinetica procesului de descompunere termică a perlunganatului de potasiu. Din pantele dreptelor  $AB$  și  $BC$  se calculează constantele de viteză  $k_1$  și  $k_2$  pentru perioadele de «accelerare» și, respectiv, de «frânare» ale procesului de des-

compunere. Cu ajutorul relației (II 407) se calculează constanta de viteză și corespunzător energia de activare. Dacă se dispune de un număr mai mare de date, se trasează graficul Arrhenius  $\lg k = f(1/T)$  (Pot fi calculate valorile  $E_1$  și  $E_2$  pentru perioadele de «accelerare» și, respectiv, de «îrânare», utilizând valorile corespunzătoare ale constantelor).

## BIBLIOGRAFIE

1. Murgulescu I. G., Segal E., Onescu T. Introducere în chimie fizică Vol II 2 Cinetică chimică și cataliza București, 1981
2. Vac G., Schonberger E. Chimie fizică București, 1970 Vol III
3. Eremin E. N. Osnovî himiceskoi kinetiki M., 1976
4. Emanuel N. M., Knorre D. G. Kurs himiceskoi kinetiki M., 1984
5. Курс физической химии. Под ред. Ia I. Gherasimova M., 1969 Vol II
6. Puncenko G. M., Lebedev V. P. Himiceskaja kinetika i kataliz M., 1985
7. Berezin I. V., Klesov A. A. Prakticeskii kurs himiceskoi i fermentativnoi kinetiki M., 1976.
8. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. S. V. Gorbaciova, M., 1974
9. Prakticeskie raboti po fiziceskoi himii / Pod red. C. P. Mișcenko, A. A. Ravdelea, L., 1961
10. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova M., 1975
11. Bolezin S. A. Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii M., 1972
12. Șutalo A. Ia Marșakov I. K. Praktikum po fiziceskoi himii, M., 1975
13. Malahova A. Ia Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii Minsk, 1974
14. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreașova M., 1986.
15. Segal E., Fătu D., Mincu G., Demetrescu I., Mihalcea I., Salageanu I. Lucrări practice de cinetica stărilor de agregare și cinetica chimică București, 1988
16. Hiltabrand M., Volanschi E. Lucrări practice de chimie fizică, București, 1990
17. Isac V., Hurdac N. Chimie fizică Cinetică chimică și cataliză Chișinău, 1994

### Capitolul III.1

## CONDUCTIBILITATEA ELECTRICA A SOLUTIILOR DE ELECTROLITI

### III.1.1 Noțiuni teoretice de bază

Curentul electric în electroliti este transportat de ioni intensitatea curentului electric fiind rezultanta deplasării anionilor și cationilor

În cazul soluțiilor de electroliti, conductibilitatea electrică este datorată mișcării ionilor în soluția dată. Pentru evitarea complicațiilor legate de fenomenul de difuzie, în studiul conductibilității electrice a soluțiilor, prin deplasarea ionilor trebuie evitată apariția unui gradient de potențial cationic.

Pentru soluțiile de electroliti, care sunt conductori de ordinul II, nu se pot efectua măsurători de rezistență electrică în curent continuu, deoarece se produce polarizarea electrozilor, soldată cu modificarea continuă a rezistenței. Se impune efectuarea măsurătorilor în curent alternativ, având frecvența destul de ridicată și reproductibilă, pentru a elimina efectele menționate mai sus. Ca și pentru conductori metalici, rezistența electrică a soluției se definește prin relația:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (III.1)$$

în care  $\rho$  -- rezistivitatea,  $l$  -- lungimea conductorului (în cazul soluției distanța între electrozi);  $s$  -- suprafața secțiunii conductorului (suprafața imersată a electrodului). Rezistența electrică se măsoară în ohmi ( $\Omega$ ), iar inversul rezistenței definește conductanța electrică a soluției,  $G = 1/R$ , care se măsoară în  $\Omega^{-1}$ , unitate care în Sistemul Internațional (SI) poartă numele de siemens (S). Inversul rezistivității  $1/\rho$ , definește conductivitatea electrică a soluției, notată de obicei cu  $\kappa$ . Rezistivitatea electrică are ca dimensiune  $\Omega \cdot m$  (conform relației (III.1)), iar conductivitatea electrică se va exprima în  $S/m$ . Deci, dacă în relația (III.1) avem în vedere că  $1/\rho = \kappa$ , iar  $1/R = G$ , se obține:

$$G = \kappa \frac{s}{l} \quad (\text{III } 2)$$

Din relația (III 2) rezulta că  $\kappa$  reprezintă conductanța unei coloane de soluție aflate între doi electrozi paraleli, aflați la distanța  $l$  și cu suprafața secțiunii  $s = 1 \text{ m}^2$ . Atât relația (III 1), cât și relația (III 2) arată că rezistența și, respectiv, conductanța depind de geometria celulei, dimensiunile electrozilor și distanța dintre ei. Dacă practic totdeauna se determină constanta vasului conductometric, sau mai exact a celulei conductimetrice, definită ca fiind

$$c = \frac{l}{s} \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad (\text{III } 3)$$

Pentru compararea conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți, nu este suficientă numai normalizarea geometriei ce conduce la definirea conductivității electrice (electrozi cu suprafața de  $1 \text{ m}^2$ , situați la distanța de  $1 \text{ m}$ ), ci și normalizarea concentrației. Dacă  $\kappa$  este a, conductivitatea se împarte la  $z_+ v_+ c$ , unde  $c$  reprezintă numărul de moli de electrolit în unitatea de volum a soluției,  $z_+$  este valența cationului, iar  $v_+$  reprezintă numărul de cationi rezultați la disocierea unei molecule de electrolit

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c z_+ v_+} = \frac{\kappa}{c |Z_-| v_-} \quad (\text{III } 4)$$

Marimea  $\Lambda$  poartă numele de conductivitate echivalentă, ea reprezentând conductivitatea electrică a unui volum de soluție de electrolit, care conține un mol de echivalenți de electrolit și se află între doi electrozi cu suprafața (unul de un metru și sunt amplasați la distanța de un metru unul de altul. Dimensiunea sa, conform relației de definiție, va fi  $\text{m}^2 \text{S/mol}$  (cu concentrația  $c$  exprimată în  $\text{mol/m}^3$ ).

Dacă se consideră soluția unui electrolit binar, curentul electric va fi transportat de cationi și anioni și, ținând cont că în cazul definiției conductivității electrice potențialul chimic al speciei încercate nu se modifică, adică  $\text{grad } \mu = 0$ , se va defini un flux de migrație  $I$ , care înad numărul de particule ce migrează prin unitatea de suprafață în unitatea de timp prin relația:

$$I = - \frac{Z_i}{|Z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi \quad (\text{III } 5)$$

unde  $c_i$  — concentrația ionilor de tip  $i$ ,  $\varphi$  — potențialul electric,  $u_i$  — mobilitatea electrică a ionului de tip  $i$  și definește viteza de mișcare a ionului, la valoarea intensității câmpului electric  $E$  egală cu unitatea ( $E = 1 \text{ V/m}$ ). Dacă viteza de deplasare a ionilor de tip  $i$  este  $v$ ,  $\text{m/s}$ , iar intensitatea câmpului electric este  $E$ , atunci

$$u_i = \frac{v_i}{E} (\text{m}^2/\text{s } \text{V}) \quad (\text{III } 6)$$

Astfel, pe baza celor menționate mai sus, putem scrie:

$$J_+ = -u_+ c_+ \text{grad } \varphi, \quad J_- = +u_- c_- \text{grad } \varphi \quad (\text{III.7})$$

Ținând cont de definirea densității de curent  $i$  și a fluxului de migrație, se poate scrie:

$$\begin{aligned} i &= z_+ e N_A J_+ + z_- e N_A J_- = \\ &= -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad } \varphi \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Condiția de electroneutralitate poate fi dată sub forma:

$$z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ v_+ c = \alpha |z_-| v_- c \quad (\text{III.9})$$

încât relația (III.8) devine

$$i = -\alpha v_+ z_+ c F (u_+ + u_-) \text{grad } \varphi \quad (\text{III.10})$$

Pe de altă parte, densitatea de curent poate fi exprimată plecând de la legea lui Ohm.

$$I = L/R, \quad i = I/s \quad U/(R_s) = U_c(\rho l) = k \frac{U}{l} \quad (\text{III.11})$$

dar  $L = U/l$ , iar  $E = -\text{grad } \varphi$  încât se obține

$$i = -\kappa \text{grad } \varphi$$

Din relația (III.4) se obține  $\kappa = z_+ v_+ \Lambda c$ , încât:

$$i = -z_+ v_+ \Lambda c \text{grad } \varphi \quad (\text{III.12})$$

Comparând relațiile (III.10) și (III.12), obținem

$$\Lambda = \alpha F (u_+ + u_-) \quad (\text{III.13})$$

Dacă vom nota

$$\lambda_+ = F u_+ \quad \text{și} \quad \lambda_- = F u_- \quad (\text{III.14})$$

conductivitatea echivalentă  $\Lambda$  va fi dată de expresia

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (\text{III.15})$$

unde  $\lambda_+$  și  $\lambda_-$  definesc conductivitățile ionice echivalente. La diluție infinită, se vor defini conductivitatea echivalentă limită  $\Lambda^0$  a electrolitului ( $\alpha=1$ ) și, respectiv, conductivitățile ionice limită  $\lambda_+^0$  și  $\lambda_-^0$ , relația (III.15) devenind

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (\text{III.16})$$

relație ce poartă numele de legea migrării independente a ionilor, obținută de Kohlrausch pe cale empirică, mai fiind cunoscută sub denumirea de a doua lege a lui Kohlrausch.

În teoria disocierii electrolitice a lui Arrhenius s-a presupus că conductivitatea ionică echivalentă nu depinde de concentrație ( $\lambda_i = \lambda_i^0$ ), deosebirea dintre  $\Lambda$  și  $\Lambda^0$  fiind atribuită numai disocierii parțiale a electrolitului, astfel se poate scrie:



Totuși, pentru soluțiile electrolitilor tari, valorile lui  $\alpha$  calculate pe baza relației (III 17) nu coincid cu rezultatele obținute prin alte metode. Pentru soluții diluate ale electrolitilor tari uni-univalenți s-a obținut de către Kohlrausch relația empirică

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c} \quad (\text{III.18})$$

care se află în contradicție cu teoria lui Arrhenius. Relația (III 18) mai este cunoscută sub numele de prima lege a lui Kohlrausch. O relație de formă similară cu relația (III 18), a fost obținută pe cale teoretică de Debye, Hückel și Onsager, care au arătat că interacțiunile ion-ion conduc la micșorarea mobilității ionilor, punând în evidență apariția a două efecte de frânare și anume a) efectul de relaxare; b) efectul electroforetic. Forma ecuației Debye-Hückel-Onsager este următoarea:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \sqrt{c} \quad (\text{III 19})$$

în care mărimile  $A$  și  $B$  poartă numele constantele Onsager și conțin totuși contribuția celor două efecte datorate interacțiunii ion-ion. Pentru electrolitii uni-univalenți, disociați parțial, ecuația Debye-Hückel-Onsager este de forma:

$$\Lambda = \alpha [\Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \sqrt{\alpha c}] \text{ sau } \Lambda = \alpha \Lambda' \quad (\text{III 20})$$

$$\Lambda' = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \sqrt{\alpha c}$$

Rezultă că gradul de disociere  $\alpha$  este numeric egal cu raportul  $\Lambda/\Lambda'$ , și nu cu  $\Lambda/\Lambda^0$  așa cum a fost definit de Arrhenius (care în teoria sa neglijază forțele de interacțiune ion-ion). Din relația (III 20) rezultă că pentru valorile lui  $\alpha \ll 1$ , așa cum este cazul electrolitilor slabi,  $\Lambda = \Lambda'$ , înecut formula propusă de Arrhenius în astfel de cazuri se poate utiliza.

În concluzie se poate spune că conductivitatea echivalentă atât a electrolitilor slabi, cât și a celor tari, crește o dată cu creșterea diluției, pentru cei slabi creșterea este datorată avansării gradului de disociere iar pentru cei tari datorată modificării mobilității ionilor.

### III 1 2 Conductibilitatea electrică a soluțiilor neapoase de electroliti

Conductibilitatea electrică a soluțiilor neapoase este definită, ca și în cazul soluțiilor apoase, de concentrația ionilor și mobilitatea lor; ea depinde de viscozitate și permitivitatea electrică a me-

diului. Pentru soluțiile neapoase de electroliți este specific fenomenul denumit anomalia conductibilității electrice care constă în aceea că la creșterea concentrației electrolitului conductivitatea echivalentă în solvenți caracterizați de o permitivitate electrică coborâtă trece printr-un minim, apoi urmează o ușoară creștere. Acest fenomen se explică prin formarea perechilor și asociațiilor ionice. Asociațiile apar mai ales în solvenții caracterizați de o permitivitate electrică coborâtă și conduc la apariția în soluție a compușilor compoziți moleculari și ioni. Apariția în soluție a perechilor ionice, alături de moleculele nedisociate de electrolit, conduce la o scădere mai pronunțată a conductivității electrice. În soluții concentrate este posibilă formarea de înșirade ionice, apariția lor permitând explicarea minimului și maximumului de pe curba ce redă dependența conductivității echivalente de diluție.

Capacitatea solventului de a modifica gradul de disociere a electrolitului depinde de permitivitatea sa electrică: cu cât ea este mai mare, cu atât vor disocia mai multe molecule de electrolit. Diluția  $V$ , care corespunde minimumului conductivității electrice, și permitivitatea electrică  $\epsilon$  a solventului, sunt corelate prin relația

$$\epsilon V^{1/3} = \text{const} \quad (\text{III } 21)$$

Pentru solvenți neapoși, conductivitatea echivalentă depinde de viscozitatea solventului, o dată cu creșterea acesteia conductivitatea echivalentă scade. Liecțul dat este descris de relația:

$$\Lambda^0 \eta_0 = \text{const} \quad (\text{III } 22)$$

care mai poartă numele de regula Walden-Pisarjevski și în care  $\eta$  este viscozitatea solventului pur. Această regulă este respectată pentru ioni de rază mare, care depășesc dimensiunile moleculei solventului organic. Pentru ioni de dimensiuni mici, regula numită nu se respectă deoarece în solvenți diferiți, ioni sunt solvatați în mod diferit.

Influența permitivității electrice și viscozității asupra mobilității ionilor este descrisă de relația

$$\Lambda^0 \eta_0 = A e^{-B/\epsilon} \quad (\text{III } 23)$$

unde  $A$  și  $B$  sunt constante empirice.

Conductivitatea echivalentă, care include efectul viscozității medului poartă numele de conductivitate echivalentă corectată  $\Lambda_k$ , care va fi:

$$\Lambda_k = \Lambda (\eta / \eta^0) \quad (\text{III } 24)$$

în care  $\eta$  și  $\eta^0$  reprezintă viscozitățile soluției date și, respectiv, la diluție infinită.

### III 1.3 Dependența conductivității echivalente de temperatură

Conductivitatea electrică a soluțiilor de electroliți crește o dată cu mărirea temperaturii, în timp ce viscozitatea soluției scade conform relației:

$$\eta_T = \eta_0 e^{-E_\eta/RT} \quad (\text{III.25})$$

prin aceasta scade rezistența care se opune la deplasarea ionilor și viteza de migrare a lor spre electrozi crește. Dependența conductivității echivalente de temperatură se exprimă prin relația,

$$\Lambda_T^0 = A e^{-E_A/RT} \quad (\text{III.26})$$

unde:  $A$  — constantă care nu depinde de temperatură;  $E_A$  — energia de activare a procesului ce determină viteza de deplasare a ionilor. Diferențiind relația (III.26), în raport cu temperatura, obținem:

$$\frac{d \ln \Lambda^0}{dT} = \frac{1}{\Lambda^0} \frac{d \Lambda^0}{dT} = -\frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{III.27})$$

iar forma integrală va fi

$$\ln \Lambda^0 = -\frac{E_A}{RT} + \text{const} \quad (\text{III.28})$$

Dacă se integrează în limitele de la  $T_1$  la  $T_2$ , atunci se obține

$$\ln \frac{\Lambda_{T_2}^0}{\Lambda_{T_1}^0} = \frac{E_A}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (\text{III.29})$$

Influența temperaturii asupra conductivității echivalente pentru soluții infinit diluate poate fi redată de ecuația empirică:

$$\Lambda_T^0 = \Lambda_{298}^0 [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2] \quad (\text{III.30})$$

unde,  $\Lambda_T^0$ ,  $\Lambda_{298}^0$  — conductivitățile echivalente limită la temperatura  $T$  și, respectiv, 298 K.  $\alpha$ ,  $\beta$  — constante caracteristice pentru solventul dat. Într-un interval îngust de temperatură, constanta  $\beta$  poate fi neglijată, valoarea lui  $\alpha$  pentru diferiți ioni, cu excepția ionilor  $\text{H}^+$  și  $\text{HO}^-$ , este cuprinsă în domeniul 0,016—0,022, în funcție de tipul electrolitului. Diferențiind ecuația (III.30) în raport cu temperatura și neglijând valoarea lui  $\beta$  pentru un interval îngust de temperatură, obținem expresia,

$$\frac{1}{\Lambda^0} \frac{d \Lambda^0}{dT} = \alpha \quad (\text{III.31})$$

și, prin urmare, energia de activare va fi:

$$E_A = \alpha RT^2 \quad (\text{III.32})$$

### III 14. Legea diluției a lui Ostwald

Pentru electroliții slabi, care disociază conform reacției:



constantă de disociere  $K_{c,d}$  poate fi redată prin relația:

$$K_{c,d} = \frac{c_{M^+} c_{A^-}}{c_{MA}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (\text{III } 33)$$

sau, ținând cont de legătura stabilită de Arrhenius între gradul de disociere și conductivitățile echivalente (relația (III 17)), obținem

$$K_{c,d} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)} \quad (\text{III } 34)$$

relație ce este cunoscută sub numele de legea diluției a lui Ostwald. Ea poate fi adusă sub forma:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda c}{K_{c,d} \Lambda^0{}^2} \quad (\text{III } 35)$$

Această relație arată că pentru electroliții slabi, dependența  $1/\Lambda = 1/(\Lambda c)$  va reprezenta o dreaptă a cărei pantă va fi  $1/(K_{c,d} \Lambda^0{}^2)$ . Marimea  $\Lambda^0$  se obține prin extrapolarea acestei dependențe la concentrație zero, încât constanta de disociere a electrolitului slab se poate calcula cu relația:

$$K_{c,d} = \frac{\Lambda^0{}^2}{\Lambda^0} \quad (\text{III } 36)$$

Deși se consideră că valorile lui  $\Lambda^0$  și  $K_{c,d}$  sunt constante și nu depind de concentrația soluției de electrolit, ci numai de temperatură și natura electrolitului, chiar în cazul electroliților slabi, nu trebuie neglijată diferența ce apare între activitatea termodinamică și concentrație, încât în cazul calculelor riguroase trebuie considerată constanta de disociere  $K_{a,d}$  definită prin activitățile termodinamice

$$K_{a,d} = \frac{a_{M^+} a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{c_{M^+} c_{A^-}}{c_{MA}} \frac{f_{M^+} f_{A^-}}{f_{MA}} \quad (\text{III } 37)$$

în care  $f_{M^+}, f_{A^-}, f_{MA}$  sunt factorii de activitate a ionilor și, respectiv a moleculelor nedisociate de electrolit. Deoarece  $f_{M^+} f_{A^-} = f_{\pm(MA)}^2$ , unde  $f_{\pm(MA)}$  este factorul de activitate mediu al electrolitului MA, se poate scrie:

$$K_{a,d} = K_{c,d} \frac{f_{\pm(MA)}^2}{f_{MA}} \quad (\text{III } 38)$$

Dar valoarea lui  $f_{\pm}$  pentru soluții diluate, de obicei, este una, astfel putem scrie:

$$K_{a, d} = K_{c, d} f_{\pm}^2 (MA) \text{ sau } pK_a = pK_c - 2 \lg f_{\pm} (MA) \quad (\text{III } 39)$$

Pentru calcularea factorului de activitate mediu putem utiliza legea limită Debye-Hückel

$$\lg f_{\pm} (MA) = - z_+ z_- |h| I \quad (\text{III } 40)$$

unde  $h$  — o constantă egală cu  $h = 1,825 \cdot 10^6 (eT)^{-3/2}$ , în care  $\epsilon$  este permitivitatea electrică relativă a solventului,  $z_+$ ,  $z_-$  — sarcinile ionilor,  $I$  — tăria ionică a soluției, definită prin relația

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{III } 41)$$

unde  $c$  este concentrația fiecărui ion prezent în soluție, iar  $z_i$  reprezintă sarcina ionului. La calcularea tăriei ionice a soluției, trebuie luată în considerare concentrația reală a ionilor, astfel că  $c = \alpha c$ . Desigur că utilizarea legii limită Debye-Hückel impune ca soluția să fie diluată iar rezultatele vor fi în concordanță cu datele experimentale când ioni din soluție sunt de valență inferioară.

## Lucrarea I

### Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electroliți

Una din metode electrochimice cele mai răspândite în studiul proprietăților soluțiilor de electroliți, caracterizată de o mare precizie a datelor ce le furnizează, este metoda conductometrică, care constă în măsurarea conductivității electrice a sistemului considerat. Ea permite studierea proprietăților soluțiilor de electroliți în orice solvent, pe domenii mari de temperatură, presiune și concentrație. Cunoscând conductivitatea electrică, se pot determina mobilitatea ionilor și dependența acestora de concentrație, iar din aceasta se poate calcula, de exemplu, constanta de asociere a electroliților.

Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electroliți se realizează cu ajutorul punții Kohlrausch. Acest dispozitiv reprezintă, de fapt, o punte Wheatstone alimentată în curent alternativ. Puntea Kohlrausch se utilizează în mod curent în măsurătorile de laborator și constă dintr-un fir omogen  $AB$  calibrat pe care se poate deplasa un contact mobil  $C$ , un generator de curent alternativ de frecvență audio  $G$  (de frecvență  $2 \cdot 10^3 \div 3 \cdot 10^3$  Hz), un telefon  $T$ , o celule de rezistențe etalon  $R_c$  și o celulă  $R_x$  ce conține soluția de electroliț, așa cum este prezentat în figura 11.29.

Schema de compensație a punții Kohlrausch se bazează pe alți-

lizarea legii lui Kirchhoff, conform careia în punctul A curentul se ramifică prin conductorii  $ACB$  și  $ADB$ . Notând intensitatea curentului de-a lungul conductorului  $ADB$  cu  $I_1$ , iar de-a lungul lui  $ACB$  cu  $I_2$  și exprimând căderea de tensiune pe porțiunea rețelei prin produsul intensității și rezistența corespunzătoare, obținem:

$$I_1 R_x = I_2 AC \quad \text{și} \quad I_1 R = I_2 CB \quad (III.42)$$

În egalitățile de mai sus corespund condiției de echilibru a punții; absența curentului în porțiunea  $CD$  se realizează prin alegerea corespunzătoare a rezistenței  $R_c$  și poziției contactului mobil de pe firul  $AB$ . Pe baza egalităților din relația (III.42), se poate scrie:

$$R_x \cdot R_c \frac{AC}{CB} = R_c \frac{R_1}{R_2} \quad (III.43)$$

unde  $R_x$  este rezistența electrică a soluției de electrolit. Ținând cont de relația (III.1) și definiția conductivității electrice, obținem:

$$\kappa = \frac{1}{s} \frac{1}{R_x} = \frac{C}{R_x} = C \frac{1}{R_c} \frac{R_1}{R_2} \quad (III.44)$$

În care  $C = l/s$  pentru o celulă dată are o valoare constantă, de fiind tocmai constanta celulei conductometrice,  $C$  și  $\kappa$  sunt deci camdată recunoscute, conductivitatea electrică  $\kappa$  se poate afla numai cunoscând constanta celulei conductometrice  $C$ .

Pentru determinarea constantei celulei conductometrice se utilizează soluții standard, ale căror conductivități sunt cunoscute pe un interval mare de temperatură. Ca soluție standard frecvent se utilizează soluția apoasă de  $KCl$ , ale cărei conductivități pentru diferite concentrații și temperaturi sunt prezentate în tabelul III.1.

Într-un flacon cotat de 50 ml. se prepară o soluție apoasă 0.01 m de  $KCl$ , folosind apă bidistilată și  $KCl$  recristalizată și calcinată. Celula conductometrică se spală foarte bine de cel puțin trei ori cu apă bidistilată, apoi se clătește de trei ori cu soluția de analizat. Introducând soluția de analizat în celulă, urmează termostatarea la temperatura dorită (timpul de termostatare fiind de 20—30 min) se conectează celula în puntea Kohlrausch și se măsoară rezistența soluției. La măsurare trebuie alese trei valori ale rezistenței  $R_c$ , când punctul mobil  $C$  se află în partea de mijloc a firului  $AB$ . Pentru fiecare valoare a lui  $R_c$  se va calcula  $R_x$  utilizând relația (III.43), diferența dintre măsurători nu trebuie să depășească 2—3  $\Omega$ . Constanta celulei conductometrice se va calcula cu relația:

$$C = \kappa_{\text{stand}} \cdot R_x \quad (III.45)$$

**Tabelul III.1.** Valorile conductivităților electrice,  $S\ m^{-1}$ , ale soluțiilor apoase de KCl la diferite concentrații,  $mol\ l^{-1}$ , și temperatură  $T$ ,  $^{\circ}C$

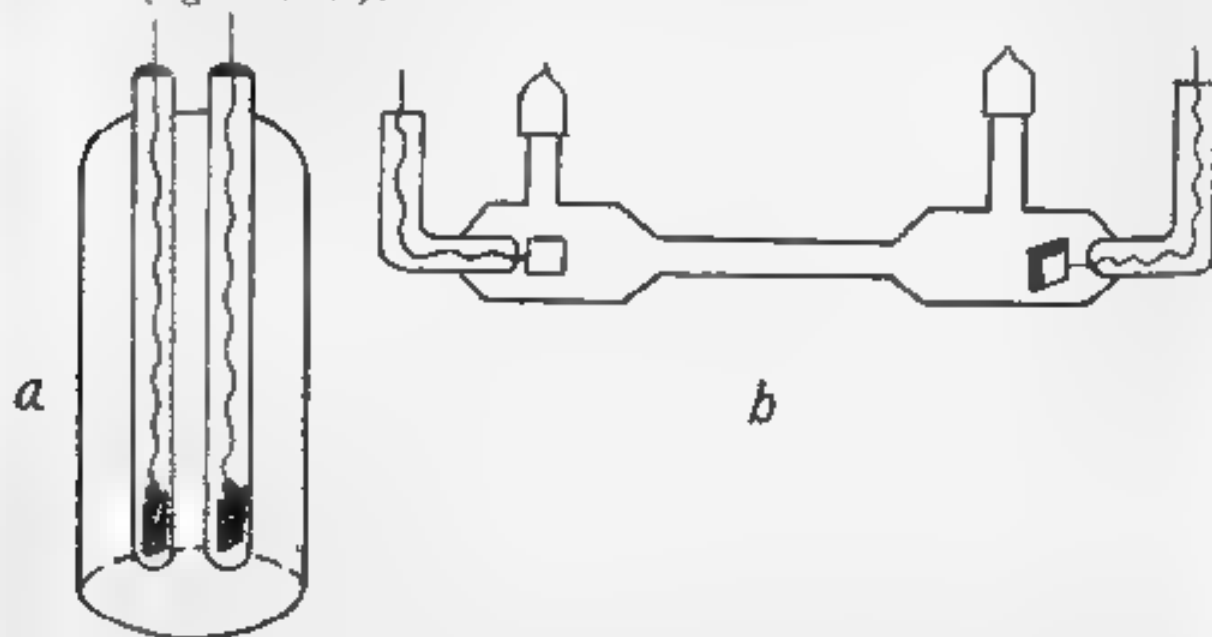
T, $^{\circ}C$	C, mol/l		
	0,01	0,10	1,00
0	0,07751	0,7154	6,543
18	0,12226	1,1191	9,820
20	0,12757	1,1667	10,202
25	0,14114	1,2886	11,173

Rezultatele determinărilor experimentale se vor trece într-un tabel de forma

Nr. det.	T, $^{\circ}C$	$c_{sol}$ mol/l	$R_c$ , $\Omega$	$R_x$ , $\Omega$	$\kappa_{sol}$ , $S/m$	C, $l/m$
----------	----------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------------	-------------

Pe baza datelor obținute se stabilește valoarea constantei celulei conductometrice, cu care în continuare se pot determina pe baza relației (III.44) conductivitățile electrice și ale altor soluții de electroliți. Exactitatea măsurărilor depinde de starea suprafeței electrozilor celulei, de obicei aceasta se platinează, ceea ce conduce la mărirea suprafeței de lucru.

Celulele conductometrice în care se introduc soluțiile de electrolit a căror rezistență electrică dorim să o măsurăm au forme variate (figura III.1).



**Fig. III.1.** Tipuri de celule conductometrice

Mentionăm că în locul generatorului de curent alternativ, se preferă utilizarea unui oscilator electronic, deoarece are avantajul producerii unui curent alternativ de frecvență dorită și de formă sinusoidală practic perfectă. Există aparate moderne pentru măsurarea conductivității electroliților, care iau în considerare toate particularitățile conductanților de ordinul I și care dau rezultate foarte exacte.

## Lucrarea 2

### Studiul dependenței conductivității electrice a soluțiilor de electroliți de concentrație

Pentru determinarea conductivității electrice, în lucrarea de față, se vor utiliza aceeași aparatură și metoda de lucru ca și în lucrarea 1.

a) Dependența conductivității și conductivității echivalente de concentrație ale electroliților tari

Se assemblează instalația prezentată în figur. 1129, verificând contactele, se va lampona cu vată imbibată cu etanol firul  $AB$  pe care se deplasează contactul mobil  $C$ . Se pregătește celula conductometrică în care inițial se introduce apă bidistilată, căreia i se va determina conductivitatea electrică. Pentru apa bidistilată păstrată în vase de cuarț sau de argint la  $291\text{ K}$   $\kappa = 4,4 \cdot 10^{-6}\text{ S m}$  în timp ce pentru apa distilată  $\kappa = 1 \cdot 10^{-6}\text{ S m}$ , datorată influenței dizolvării  $\text{CO}_2$  și  $\text{NH}_3$ , cât și sticlei vasului în care este păstrată. Pentru determinarea conductivității electroliților, se vor determina conductivitatea soluției și conductivitatea apei care se va scădea din cea a soluției. Conductivitatea apei se va determina la  $R_c = 10, 20, 30 \cdot 10^3 \Omega$ , ceea ce va permite o estimare a sa suficient de exactă. Datele obținute se vor trece într-un tabel de forma

Nr. det.	$T$ , $^{\circ}\text{C}$	$R_c$ , $\Omega$	$R_x$ , $\Omega$	$\kappa_{\text{apoi}}$ , $\text{S/m}$	Observații
-------------	-----------------------------	---------------------	---------------------	--	------------

Se vor prepara cinci soluții apoase de  $\text{KCl}$  în intervalul de concentrații de la 0,1 la 0,001 m. Se determină conductivitatea electrică a acestor soluții, începând cu soluția cea mai diluată. În cazul soluțiilor electroliților tari, doar la concentrații mici este necesar să se facă corecția pentru conductivitatea electroliților, ținând cont de conductivitatea apei.

Se calculează conductivitățile echivalente ale soluțiilor analizate pe baza relației (III 4), după care datele se vor trece în tabelul de forma:



Nr del	$c$ , mol/l	$c^{1/2}$	$R_c$ , $\Omega$	$R_\infty$ , $\Omega$	$\kappa$ , S/m	$\Lambda$ , $m^2 \text{ S mol}^{-1}$	Obser- vații
-----------	----------------	-----------	---------------------	--------------------------	-------------------	---	-----------------

Se reprezintă un grafic în coordonatele  $\kappa-c$  și  $\Lambda \div c^{1/2}$ , iar prin extrapolarea dreptei  $\Lambda=f(c^{1/2})$  la  $c=0$  se determină conductivitatea echivalentă limită a KCl (conform relației (III 18)).

b) Conductivitatea echivalentă limită a electrolitilor slabi

Pentru determinarea conductivității echivalente limită a electrolitilor slabi se folosește legea migrării independente a ionilor a lui Kohlrausch care, de exemplu pentru soluția de acid acetic, se scrie sub forma:

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ = \lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ \quad (\text{III.46})$$

Însă un electrolit slab, chiar la diluții foarte mari, nu este complet disociat, de aceea pentru determinarea conductivității echivalente limită se utilizează conductivitățile echivalente limită ale electrolitilor tari. Astfel pentru exemplul de mai sus se poate scrie:

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ = \Lambda_{\text{HCl}}^\circ + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\circ - \Lambda_{\text{NaCl}}^\circ \quad (\text{III.47})$$

De aceea pentru obținerea  $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ$  se vor determina conductivitățile echivalente limită ale celor trei soluții de electrolit, tari: HCl, NaCl și CH<sub>3</sub>COONa, așa cum s-a arătat la punctul a)

c) Determinarea constantei de disociere a unui electrolit slab prin metoda conductometrică.

Conform legii diluției a lui Ostwald, expresia constantei de disociere pentru electrolit slab este dată de relația (III 34), din care rezultă că pentru calcularea sa este necesară cunoașterea conductivităților echivalente.

Partea experimentală constă în pregătirea de soluții apoase ale unui acid slab (la recomandarea cadrului didactic) de concentrații: 0,1, 0,03, 0,01; 0,003, 0,001 m, carora li se determină conductivitățile electrice. Considerând conductivitatea apei, se calculează conductivitățile echivalente ale soluțiilor analizate. Datele experimentale și cele calculate se vor tabela sub forma:

$c$ , mol/l	$\kappa_{\text{tot}}$	$\kappa_{\text{apel}}$	$\Lambda$	$1/\Lambda$	$\Lambda \div c$	$\Lambda$
----------------	-----------------------	------------------------	-----------	-------------	------------------	-----------

Pentru determinarea constantei de disociere, legea diluției a lui Ostwald se va utiliza sub forma (III 35), din reprezentarea gra-

fică  $1/\Lambda = f(Ac)$ , se obține  $1/\Lambda^0$ , valoarea lui  $\Lambda^0$  comparându-se cu cea calculată din tabele pe baza relației (III 16), iar din panta dreptei se calculează  $K_{c,d}$  pe baza relației (III 36)

### Lucrarea 3

Studiul influenței temperaturii  
asupra conductivității echivalente  
și viscozității soluțiilor de electroliți  
în apă și amestecuri apă -solvent organic

Într-o celulă de construcție specială, așa cum este prezentată în figura III 2, se va determina constanta acestora în același mod cum este prezentat în lucrarea 1. Apoi se spală foarte bine dispozitivul de lucru și se introduc 10 ml soluție de electrolit de concentrație cunoscută, solventul utilizat fiind fie apa, fie un solvent organic sau amestecul acestuia cu apa. Cu o pară de cauciuc, prin intermediul robinetului 1, se aspiră soluția în ambele bule 2 și 3 ale viscozimetruului, astfel încât soluția să ajungă deasupra nivelu-

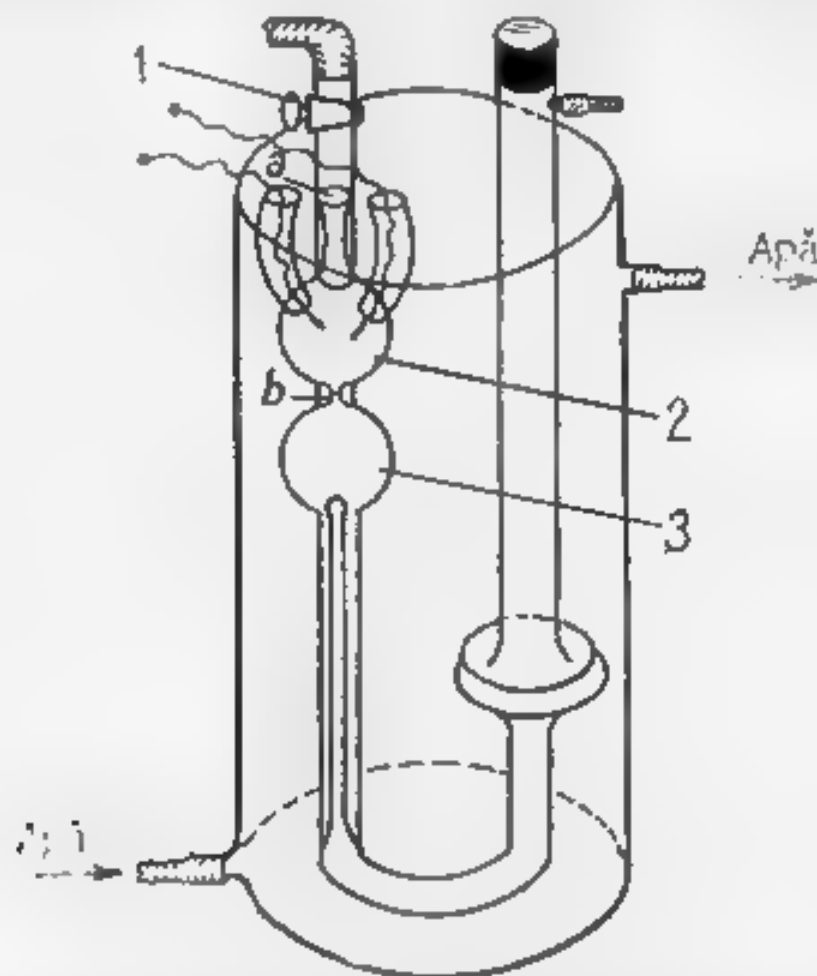


Fig. III 2 Dispozitiv pentru determinarea conductibilității electrice și viscozității soluțiilor de electroliți 1 — robinet, 2—3 — bule ale viscozimetruului, a, b — repere

la  $a$  și să nu conțină bule de gaz. Să includă robinetul  $I$  și să se determine conductivitatea soluției la diferite temperaturi. Dispozitivul de lucru se află într-un termostat, prin intermediul unui termometru de contact cu care este prevăzut acesta stabilindu-se temperatura dorită. Termostatarea trebuie să aibă loc cel puțin 5-7 min și numai după aceea se încep măsurătorile. Intervalul de temperatură care se utilizează de obicei este  $15 \div 80^\circ\text{C}$ .

Concomitent, la aceleași temperaturi la care se determină conductivitatea soluției, se determină și viscozitatea sa. Pentru aceasta se folosesc robinetul  $I$  și se cronometrează timpul de curgere a soluției între reperele  $a$  și  $b$ . Pentru una și aceeași soluție operația se repetă de, cel puțin, trei ori, încât timpul de curgere  $t$ , să nu difere cu mai mult de o secundă. Viscositatea soluției se calculează pe baza relației

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{t_1 \rho_1}{t_2 \rho_2} \quad (\text{III } 48)$$

unde  $\eta$ ,  $\eta_{H_2O}$  — viscozitățile soluției și, respectiv, a apei,  $t_1$ ,  $t_2$  — timpul de curgere a soluției și, respectiv, a solventului (a apei);  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  — dens. a p.c. soluției și, corespunzător, a solventului (a apei). În cazul când se utilizează alt solvent, în loc de  $\eta_{H_2O}$  se ia viscozitatea acelui solvent. Densitățile și viscozitatea solventului se pot lua din tabele, iar pentru temperaturile netabelate se aduc corecțiile necesare.

Pe baza datelor experimentale obținute, se calculează conductivitatea și conductivitatea echivalentă a electrolitului. Din valorile calculate ale viscozității soluției și cele ale solventului (din tabele), la diferite temperaturi, se calculează conductivitatea echivalentă corectată  $\Lambda_c$  conform relației (III 24). Se va construi graficul dependenței  $\ln \eta = f(1/T)$  și din panta dreptei se va calcula energia de activare a curgerii vâscoase, utilizând relația (III 25). Pe baza relației (II, 29) se va calcula energia de activare a conductivității care se va compara cu cea obținută prin metoda grafică din dependența  $\ln \Lambda = f(1/T)$ , conform relației (III 28). Rezultatele determinărilor experimentale se vor înregistra în tabele corespunzător fiecărei concentrații) de forma

Electrolit  
Solvent  
Concentrația soluției

$T$ , K	$R_{25}$ $\Omega$	$\kappa$ , S/m	$\Delta$ , $\text{m}^2 \text{ S/mol}$	$\ln \Lambda$	$1/T$	$E_{\Lambda}$ , J/mol
------------	----------------------	-------------------	--	---------------	-------	--------------------------

$T$ , K	$1/T$	$t_2$ , s	$t_1$ , s	$\eta_2$ , Pa·s	$\eta_1$ , Pa·s	$\ln \eta_1$	$E_{\eta}$ , J/mol
------------	-------	--------------	--------------	--------------------	--------------------	--------------	-----------------------

### III.1.5. Titrarea conductometrică

Metoda stabilirii punctului de echivalență, bazată pe determinări de conductivități electrice ale soluțiilor, poartă numele de titrare conductometrică. La baza acestei metode stă relația (III.4), conform căreia conductivitatea electrică este proporțională cu concentrația ionilor din soluție. Să analizăm principalii metode de exemplu titrarea unui acid  $H\dot{A}$  cu o bază tare  $BOH$ :



Deoarece ionii  $H^+$  posedă o mobilitate ridicată la adăugare de  $BOH$ , inițial ca urmare a înlocuirii ionilor  $H^+$  cu ionii  $B^+$  mai puțin mobili, conductivitatea electrică a soluției scade. În punctul de echivalență atinge valoarea minimă, iar adăugarea în continuare de titrant va conduce la creșterea lui  $\kappa$ , deoarece apar ionii hidroxil și cationii  $B^+$ .

Utilizând relația (III.4), vom arăta că între conductivitate și volumul de titrant adăugat, în primă aproximare se observă o dependență liniară. Fie  $a$  concentrația soluției inițiale de acid  $H\dot{A}$  iar volumul  $V$  în procesul de titrare nu s-a modificat considerabil ceea ce este posibil prin utilizarea unei soluții relativ concentrate de  $BOH$ . Să adăugăm soluției acide  $x$  echivalenți gram  $BOH$  ( $x < a$ ). Conductivitatea soluției formate va fi

$$\kappa = 0,001 (c_{H^+} \lambda_{H^+} + c_{A^-} \lambda_{A^-} + c_{B^+} \lambda_{B^+}) \quad (III.49)$$

unde,  $c_{H^+} = (a-x)/V$ ,  $c_{A^-} = a/V$ ,  $c_{B^+} = x/V$ , încât

$$\kappa = 0,001 \left( \frac{a-x}{V} \lambda_{H^+} + \frac{a}{V} \lambda_{A^-} + \frac{x}{V} \lambda_{B^+} \right) \quad (III.50)$$

Deoarece  $0,001 (\lambda_{H^+} + \lambda_{B^+}) a/V$  este egală cu conductivitatea inițială a acidului  $\kappa_{HA}$ , se poate scrie:

$$\kappa = \kappa_{HA} - 0,001 (\lambda_{H^+} - \lambda_{B^+}) x/V \quad (III.51)$$

De aici rezultă că dependența dintre  $\kappa$  și cantitatea de bază adăugată este liniară cu panta:

$$\frac{d\kappa}{dx} = -0,001 \frac{\lambda_{H^+} - \lambda_{B^+}}{V} \quad (III.52)$$

determinată prin conductivitățile echivalente ale ionilor  $H^+$  și  $B^+$ . Ecuația caracteristică de titrare conductometrică, când  $x > a$ , se obține la mod analog, dacă se pleacă de la soluția  $BOH$  de concentrație dată, care se titrează cu acid. Și, în cazul dat se obține că dependența dintre conductivitate și cantitatea de titrant este liniară, iar panta dreptei acestei dependențe va fi:

$$\frac{d\kappa}{dV} = 0,001 \frac{\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-}}{V}$$

(III.53)

definită prin valorile  $\lambda_{HO^-}$  și  $\lambda_{A^-}$ , fiind mai mică în valoare absolută decât prima. După cum s-a și menționat, dependența dintre conductivitatea electrică a soluției și volumul de titrant adăugat poartă numele de curba titrării conductimetrice. Curba pentru titrarea unui acid tare cu o bază tare este prezentată în figura III.3. Această dependență este idealizată, deoarece nu a fost considerat că în apropierea punctului de echivalență influențează disocierea moleculelor de apă în  $H^+$  și  $HO^-$  asupra valorii conductivității electrice. Punctul de echivalență se obține prin extrapolarea porțiunilor liniare ale curbei de titrare conductometrică, punctul de intersecție al lor fiind tocmai punctul de echivalență.

La electroliza titrării conductimetrice nu este necesară calibrarea celulei, deoarece în acest caz se urmărește doar determinarea punctului de echivalență. Ceea ce este important să se aibă în vedere este ca volumul soluției să nu crească considerabil în timpul titrării, întrucât conductivitatea va scădea ca urmare a diluării. Din acest motiv, după posibilitate, se utilizează titrant de concentrație mai ridicată.

Curba titrării conductimetrice a unei baze tari cu un acid tare, este evident că va trebui să fie analoagă cu cea prezentată în figura III.3, iar raportul pantelor celor două ramuri va fi invers, deoarece:  $\lambda_{H^+} > \lambda_{HO^-}$ .

La titrarea unui acid dibazic, caracterizat de valori suficient de diferite ale constantelor de disociație în cele două trepte, pe curba titrării conductimetrice vor apărea două frânturi, care corespund celor două stadii ale neutralizării.

În cazul titrării unui acid slab cu o bază tare, conductivitatea la

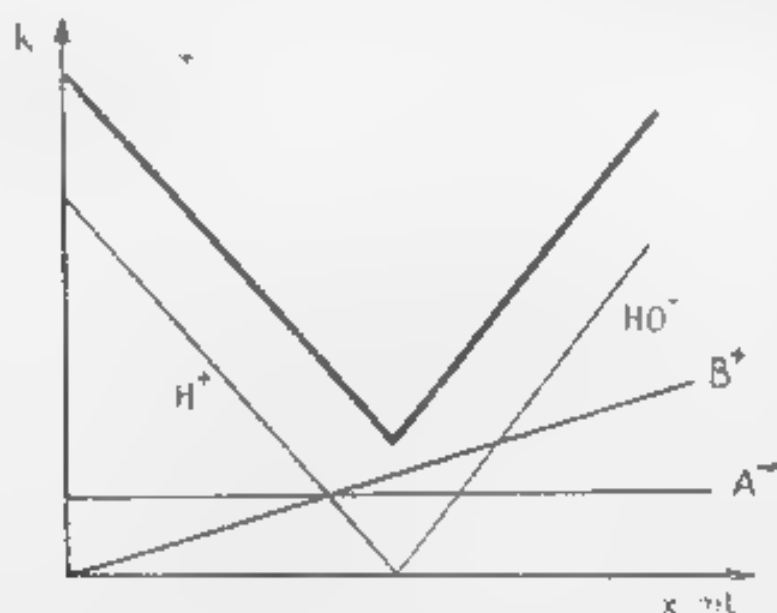


Fig. III.3. Curba titrării conductimetrice a unui acid tare cu o bază tare

început scade ca urmare a neutralizării, iar apoi, datorită apariției sărurilor disociabile, dreapta neutralizării se curbează și pe curba de titrare apare un minim uniform, ceea ce îngreunează determinarea punctului de neutralizare. Prin urmare, titrarea acizilor foarte slabi cu baze tari este mai avantajoasă, întrucât conductivitatea începe brusc să crească în ar pe măsura adăugării titrantului, în soluție aparând sarea acizilor slab, bun conducător de electricitate. După punctul de echivalență, variația curbei de titrare este mai abruptă, din cauza apariției excesului ionilor  $\text{HO}^-$ . Punctul de echivalență se determină cu suficientă exactitate pe calea extrapolării liniare la intersecția celor două porțiuni care au pante diferite. De aceea la titrarea unui acid relativ slab uneori se va introduce un adaos, care va reduce disocierea acestuia (de exemplu, adăugarea de alcool în soluția apoasă), obținându-se apoi prin titrare o curba similară titrării conductometrice a acizilor foarte slabi. Cazurile analizate de titrare conductometrică sunt ilustrate în figura III.4.

Titrarea conductometrică se utilizează cu succes în determinarea punctului de echivalență, în principal, în reacțiile de substituție și în reacțiile care conduc la formarea de precipitat sau ioni complecși, răi conducători de electricitate.

E de menționat cazul titrării conductometrice, când adăugarea de titrant, practic, nu modifică conductivitatea soluției până la punctul de echivalență, deoarece are loc înlocuirea unui ion cu al altul de conductivitate apropiată (figura III.4, dreapta 7). În această

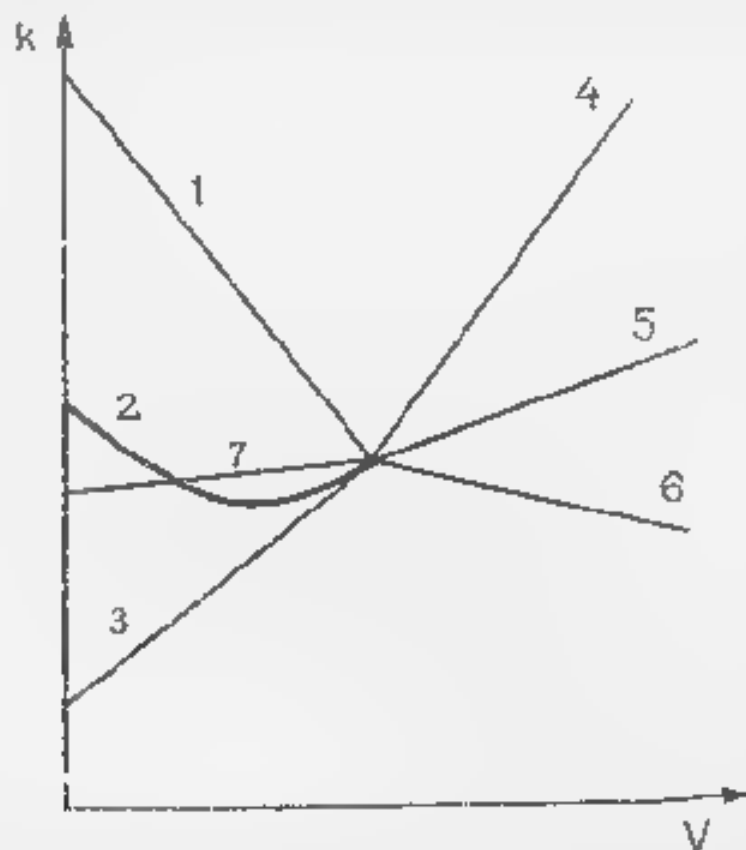


Fig. III.4. Curbe de titrare conductometrică tipice

situație, determinarea punctului de echivalență este mai dificilă decât în titrarea acido-bazică, întrucât curbele de titrare au o panta mică. Este necesar de asemenea să se considere că la titrare, în care se formează precipitat, sunt posibile erori considerabile, dacă precipitatul format absoarbe ioni din soluție.

În titrarea conductometrică se poate realiza cu o precizie mai mare când se utilizează așa numitele metode de înaltă frecvență fără electrozi. În acest caz celula ce conține soluția de analizat este introdusă între două plăci metalice, care constituie rețeaua de tip condensator, sau în interiorul unei bobine de inducție, care constituie o rețea de inducție. Impedanța unor astfel de sisteme se determină prin aplicarea unui curent alternativ de frecvență de la câțiva MHz până la zeci de MHz. Modificările chimice din celulă, la titrare, influențează asupra impedanței. Prin măsurătorile la înaltă frecvență se reușește să se identifice cu o exactitate mai mare sfârșitul titrării decât prin titrarea obișnuită la joasă frecvență.

Particularitățile titrării conductometrice, din care subliniem posibilitatea aplicării sale în orice condiții de presiune și temperatură, titrarea soluțiilor color și incolore, care nu este posibilă prin metodele obișnuite cu indicator, gradul ridicat de precizie, posibilitatea controlului continuu asigură acestor metode de studiu un domeniu larg de aplicabilitate.

## *Lucrarea 4*

### **Determinarea punctului de echivalență și a concentrației soluțiilor de electroliți prin titrare conductometrică**

În celula conductometrică se introduce un volum determinat din soluția de analizat. Celula este conectată în schema prezentată în figura II-29. Descrierea schemei se face în mare măsură cu soluția de titrant, care, pe lângă concentrația este a cărei și compoziția și volumul soluției de analizat sunt indicate de cadrul didactic). În soluția de analizat se introduce și un agitator magnetic, care după montarea instalatei se pune în funcțiune, urmând să se măsoare rezistența soluției de analizat. Momentul echilibrării ramurilor punții prezentate în figura II-29 se obține prin schimbarea poziției uneia din rezistențele punții cu ajutorul unor fișe montate pe capac, astfel încât să se obțină în mod didactic în telefon. Reamintim că ramurile punții sunt constituite de rezistența soluției  $R_x$ , rezistența variabilă  $R_v$ , aleasă cu ajutorul cursorilor, și două rezistențe  $R_1$  și  $R_2$ , al cărui raport se determină prin introducerea a două fișe în locașurile respective pe capacul punții, acest raport menținându-se constant în timpul efectuării titrării.

În cursul titrării, după adăugarea fiecarei porțiuni de titrant, se efectuează măsurarea rezistenței soluției prin metoda descrisă

ma sus. Valorile obținute se înregistrează într-un tabel de forma:

Temperatura de lucru  
Volumul soluției de analizat

Volumul de titrant adăugat	$R_c$	$R_1/R_2$	$R_x$	$\alpha_{sol}$	Observații
-------------------------------	-------	-----------	-------	----------------	------------

Pe baza datelor din tabel se construiește graficul dependenței  $\alpha$  în funcție de volumul de titrant adăugat, se determină poziția punctului de echivalență și se calculează concentrația soluției de analizat cu relația

$$V_x c_x = V_T c_T \quad (III.54)$$

în care  $V_x$  și  $V_T$  reprezintă volumul soluției de analizat și, corespunzător, volumul de titrant adăugat,  $c_x$  și  $c_T$  — concentrația soluției de analizat și, respectiv, a soluției titrantului (în normalități).

Titrarea conductometrică a soluției de analizat se efectuează de două ori, prima dată — pentru determinarea aproximativă a poziției punctului de echivalență, a doua oară pentru determinarea exactă. Astfel se va efectua titrarea acizilor (sau a bazelor) tari sau acizilor slab, a amestecurilor de acid (sau bază) tare și acid slab — de săruri. În toate cazurile sistemul de lucru, volumul soluției de analizat, soluția de titrant și concentrația acesteia vor fi indicate de cadrul didactic.

## Lucrarea 5

### Determinarea solubilității și a funcțiilor termodinamice de dizolvare a unei sări greu solubile prin metoda conductometrică

La dizolvarea unei sări greu solubile într-un solvent dat, se va stabili în echilibru între forma dizolvată și cea nedizolvată



care la o temperatură dată, va fi caracterizat de o constantă de disociere. Dependența constantei de disociere de temperatură este dată de ecuația van't Hoff. Din dependența de temperatură a constantei de disociere, se pot calcula o serie de funcții termodinamice ale procesului de dizolvare, cum ar fi energia liberă Gibbs, entalpia de dizolvare, entropia de dizolvare. Acest lucru poate fi folosit în studiul solubilității compuşilor greu solubili. Dependența solubilității de temperatură poate fi exprimată prin relația



$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III.55})$$

unde  $\Delta H$  — căldura de dizolvare;  $S$  — solubilitatea, care se identifică cu concentrația soluției saturate, mol/l. Forma integrală a ecuației (III.55) permite calcularea căldurii de dizolvare, în caz că sunt cunoscute solubilitățile  $S$  la două temperaturi, conform relației.

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (\text{III.56})$$

Dacă vom considera sarea greu solubilă de forma  $MA$ , într-o soluție saturată a acestei sări, între sarea solidă și soluția saturată se stabilește echilibrul  $MA(s) = M^+ + A^-$ . Expresia constantei de echilibru pentru acest proces va fi de forma (III.37), în care  $a_{MA}$  va fi activitatea termodinamică a sării solide. La o temperatură dată, produsul  $a_{M^+} a_{A^-}$  este constant și poartă numele de produs de solubilitate  $P_s$ , încăl

$$P_{s, MA} = a_{M^+} a_{A^-} \quad (\text{III.57})$$

Considerând că la valorile mici ale solubilității, factorii de activitate a anionilor și cationilor sunt egali cu unitatea, produsul de solubilitate poate fi definit în funcție de concentrațiile anionilor și cationilor din soluția saturată

$$P_{s, MA} = c_{M^+} c_{A^-} \quad (\text{III.58})$$

În experimental, inițial se va pregăti soluția saturată a unei sări greu solubile, măsurând o mică cantitate din aceasta, care se va introduce într-un conductometru și se va soluționa de la treabă, ca și pe distilată, pentru a evita participarea impurităților ușor solubile. Apoi, peste soluția se introduce 100 ml apă distilată și, în 10 min, flaconul se agită continuu timp de 20 min. Suspensiile obținute se filtrează, iar precipitația se utilizează pentru prepararea soluției saturate. Se pregătește încă o probă de soluție saturată în același mod, suspensiile filtrate se adaugă peste precipitatul depus pe filtru. O astfel de ultrafiltrare evită formarea unei soluții suprasaturate a sării greu solubile.

Soluția obținută se introduce în celulă pentru determinarea conductivității electrice, care se ține în termostatul, a cărei temperatură este bine stabilită și se măsoară rezistența soluției. Precipitatul din flacon se adaugă apă distilată și prin agitare continuă se introduce în termostatul reglat de această dată la o temperatură mai ridicată. Soluția cu precipitat se ține în termostat 20 min, se lasă să se depună precipitatul, iar soluția se introduce în vasul pentru determinarea conductivității electrice, măsurându-se rezistența soluției. Apoi se evaluează constanta vasului conductometric și conductivitatea apei, utilizată la prepararea soluțiilor saturate.

Conductivitatea apei se determină la temperaturi efectuate

măsurătorilor pentru soluția saturată, iar conductivitatea sărui va fi:

$$\kappa_{\text{sare}} = \kappa_{\text{sol}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

Conductivitatea echivalentă a soluției saturate a sării greu solubile se poate considera egală cu conductivitatea echivalentă limită, care se calculează cu relația (III.30). Apoi se calculează solubilitatea sării  $S$ , mol/l, pe baza relației

$$S = \kappa_{\text{sare}} \cdot 1000 / \Lambda^0$$

Determinând solubilitatea la două temperaturi, se calculează funcțiile termodinamice de dizolvare:  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  și  $\Delta S^0$ .

Dacă s-au determinat solubilitățile la 3-4 temperaturi, calculele se pot efectua grafic. Se va construi graficul  $\ln S = f(1/T)$  și din panta dreptei se va calcula  $\Delta H^0$ . Se va construi graficul dependenței solubilității de temperatură.

## Capitolul III.2

### NUMERE DE TRANSPORT ALE IONILOR ÎN SOLUȚIE

#### III.2.1. Definirea numerelor de transport

În soluția de electrolit transportul cantității de electricitate este efectuat de ioni, fiecare tip de ion transportând o cantitate definită de electricitate, în funcție de cantitatea ionilor de tip dat în soluție, de valența lor și viteza de deplasare în câmpul electric.

Datorită mobilității lor diferite, anionii și cationii nu participă în mod egal la transportul cantității de electricitate în soluție. Participarea ionilor la transportul electricității în soluție este caracterizată prin numerele de transport, introduse de Hittorf (1853). Numărul de transport al cationului sau anionului ( $t_+$ ,  $t_-$ ), dintr-un electrolit dat, reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de electricitate transportată de cationi și, respectiv, de anioni, definindu-se prin relația:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \quad (\text{III.59})$$

Dacă se ține cont de faptul că  $q = It$  unde  $I$  este intensitatea curentului, iar  $t$  reprezintă timpul de electroliză, și de legea generală a electrolizei, se poate scrie:

$$t = \frac{I_+ t}{It} = \frac{\frac{I_+ t}{F}}{\frac{It}{F}} = \frac{\text{nr de moli de echivalenți de ioni tip „+” transportați}}{\text{nr de faraday consumați în timpul electrolizei}} \quad (\text{III.60})$$

Cantitatea totală de electricitate consumată în timpul electrolizei, exprimată în faraday, mai poartă numele de pierdere faradayică  $p_F$ . Pe baza relației (III.10), numărul de transport se mai poate defini astfel:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{i_+}{i_+ + i_-} \quad (\text{III.61})$$

și respectiv:

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{i_-}{i_+ + i_-} \quad (\text{III.62})$$

Pe baza relațiilor de definiție, se constată că în soluția unui electrolit binar  $t_+ + t_- = 1$ .

Dacă vom avea în vedere relația (III.60), se poate spune că pentru determinarea numerelor de transport este necesar să se cunoască cantitatea de specie ionica (în moli echivalenți) transportată la electrod și cantitatea totală de electricitate consumată în timpul electrolizei. Există următoarele metode de determinare a numerelor de transport: a) metoda Hittorf, b) metoda suprafețelor mobile, c) metoda bazată pe transformările care au loc în elementele galvanice de concentrație cu joncțiune lichidă, d) metoda bazată pe proprietățile de transport ale izotopilor radioactivi. Din aceste metode cel mai des utilizate sunt primele două.

### III.2.2. Metoda Hittorf

Această metodă de determinare a numerelor de transport se bazează pe evaluarea experimentală a cantității de electricitate consumată în timpul electrolizei și a modificării conținutului de electrolit la electrozi. Celula de electroliza în care se află soluția de electrolit este împărțită în trei compartimente, prin membrane poroase, conform figurii III.5. Concentrația inițială a electrolitului va fi aceeași în toate compartimentele.

Să considerăm ca ambii electrozi sunt constituiți din metalul M, corespunzător cationului ce intră în compoziția electrolitului  $MA$  din soluție. Prin disocierea electrolitului  $MA$  se formează ioni  $M^+$

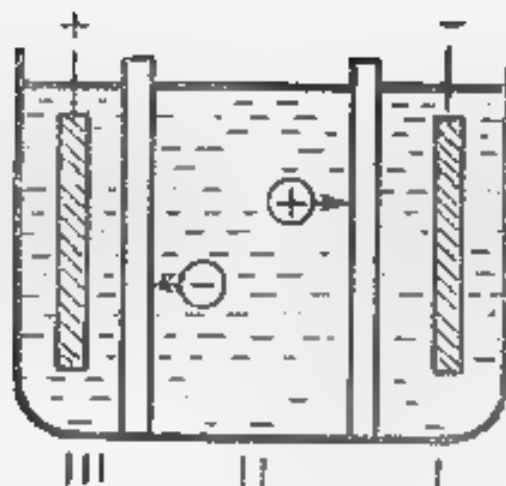


Fig. III.5. Reprezentarea schematică a instalației pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf

și  $A^-$ , ale căror numere de transport  $t_+$  și  $t_-$  dorim să le determinăm

Dacă vom presupune că în timpul electrolizei s-a consumat o cantitate de electricitate egală cu un faraday, atunci cantitatea de ion. de tip  $+$  transportați la fiecare din electrozi se va defini conform relației (III.60) astfel:

nr. de moli de echivalenți  $M^+$  transportați =  $t_+$

nr. de moli de echivalenți  $A^-$  transportați =  $t_-$

cationii deplasându-se la catod, iar anionii la anod, cum este prezentat și în figura III.5. De obicei se întocmește așa-numita schemă de bilanț electrodic, care pentru cazul considerat se prezintă astfel:

$p_F = 1 F$	Spațiul anodic compartiment III	Spațiul catodic compartiment I
1) Reacți la electrozi	$M = M^+ + 1 e$	$M^+ + 1 e = M$
2) Cantitatea de ioni transportați (moli de echivalenți)	$-t_+ + t_-$	$+t_+ - t_-$
3) Modificarea cantității a) de ioni b) de electrolit	$(1-t_+)_{M^+} + (t_-)_{A^-}$ $+ t_{-M^+}$	$-(1-t_+)_{M^+} - t_{-M^+}$ $- t_{-A^-}$

Din schema de bilanț electrodic, se constată că în compartimentul anodic III va crește cantitatea de electrolit cu  $t_-$  moli de echivalenți, în timp ce în compartimentul catodic I, cantitatea de electrolit va scădea cu  $t_-$  moli de echivalenți, iar în compartimentul din mijloc II, cantitatea electrolitului nu se va modifica. Dacă vom nota cu

$c_0$  concentrația în țială molară a echivalentului electrolitului, mol/l, iar cu  $V_a$  și  $V_k$  volumele de soluție ale compartimentului anodic și, respectiv, catodic, atunci vom avea:

$$c_a = c_0 + \frac{t_-}{V_a} \text{ deci } t_- = \Delta c_a V_a \quad (\text{III.63})$$

$$c_k = c_0 - \frac{t_-}{V_k} \text{ deci } t_- = -\Delta c_k V_k$$

În cazul când în timpul electrolizei se consumă o oarecare cantitate de electricitate  $p_F$ , numărul de transport se va defini ca fiind:

$$t_- = \frac{\Delta c_a V_a}{p_F} \text{ sau } t_- = \frac{\Delta c_k V_k}{p_F} \quad (\text{III.64})$$

iar

$$t_+ = 1 - t_- \quad (\text{III.65})$$

Dacă admitem că electroliza are loc într-o celulă de electroliză cu anod inert, atunci schema de bilanț electrodic se va prezenta sub formă:

$p_F = z F$	Spațiu anodic (+)	Spațiu catodic (-)
1) Reacția electrozilor	$A^- = A + 1 e$	$M^+ + 1 e = M$
2) Cantitatea de ioni transportați, moli de echivalenți	$+t_- - t_+$	$+t_+ - t_-$
3) Modificarea cantității		
a) de ion	$-(t_- - t_+) A^- - t_+ (M^+)$	$(t_+ - t_-) M^+ - t_- A^-$
b) de electrolit	$t_+, u_{A_1}$	$-t_-, u_{A_1}$

În acest caz se constată scăderea cantității de electrolit atât în spațiul anodic, cât și în spațiul catodic, numerele de transport definindu-se prin relațiile.

$$t_+ = \frac{\Delta c V_a}{p_F} \text{ și } t_- = \frac{\Delta c_k V_k}{p_F} \quad (\text{III.66})$$

și ținând cont că  $t_+ + t_- = 1$ , se obține:

$$p_F = -\Delta c_a V_a - \Delta c_k V_k \quad (\text{III.67})$$

Din ultima relație rezultă că în această variantă se pot obține numerele de transport, dacă se calculează modificarea de concentrație a electrolitului în spațiul anodic și spațiul catodic, nemaifiind

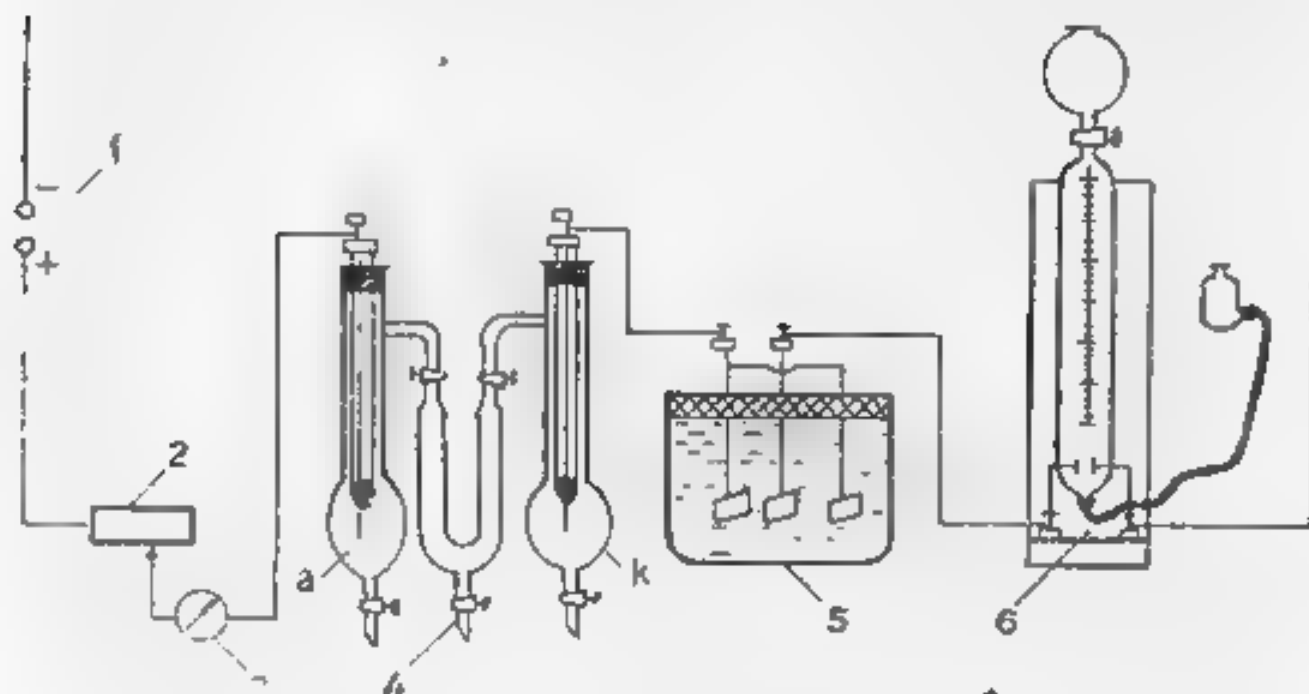


Fig. III 6 Instalație pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf: 1 — sursă de curent, 2 — reostat, 3 — miliampermetru, 4 — electrolizor, a — compartimentul anodic, k — compartimentul catodic, 5 — soluție electrolitică, 6 — coulometru de gaz.

necesară determinarea cantității de electricitate consumate în timpul electrolizei, utilizând relațiile:

$$t_+ = \frac{\Delta c_a V_a}{\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{\Delta c_k V_k}{\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k} \quad (\text{III } 68)$$

Pentru a obține rezultate reproductibile, se recomandă să se lucreze cu soluții sărurate de diluate, iar la interfața electrolitilor să nu aibă loc procese electrochimice secundare.

Instalația de laborator pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf este prezentată în figura III 6.

Cantitatea de electricitate care se consumă în timpul electrolizei se măsoară cu coulometrul, dispozitiv ce se montează în serie cu electrolizorul. Coulometrul reprezintă o celulă de electroliza care permite determinarea masei sau volumului de substanță formată în urma unei reacții electrochimice cunoscute, pe baza legii lui Faraday, în condițiile în care nu au loc și alte procese secundare. După metoda determinării cantității substanțelor ce se formează, coulometrele se împart în: gravimetrice, volumetrice sau cu gaz și titrimetrice.

Reprezentăm în figura III 7 electrolizorul, cu cele trei compartimente bine distincte:

1. Coulometrele gravimetrice sunt acele coulometre unde cantitatea de electricitate se determină pe baza variației masei electrodului în urma procesului de electroliză. Dintre acestea cel mai des utilizat este coulometrul gravimetric cu cupru, prezintă

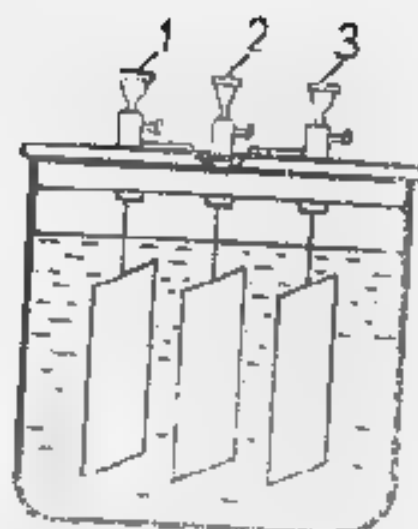
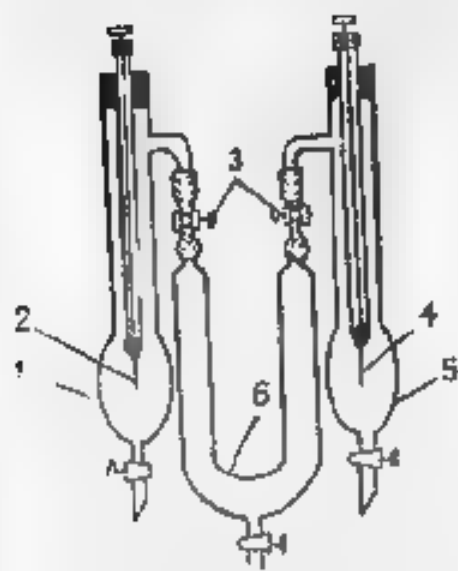
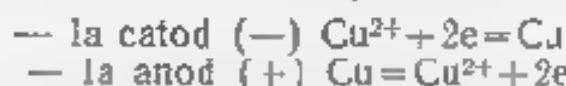


Fig. III.7 Electroli­zor pentru determi­narea nume­relor de trans­port ale ionilor  
Fig. III.8 Coulo­metru gravimetric cu cupru. 1, 3 — anod, 2 — catod

tat în figura III.8. Acesta este un electroli­zor cu electrozi din cupru, imersați într-o soluție de sul­fat de cupru, acidu­lată cu acid sulfuric și adaos de alcool etilic. Adăugarea acidu­lui sulfuric împiedică for­marea de oxid de cupru, iar a alcoolului etilic, formarea superoxi­zilor. La electrozi au loc următoarele procese.



Se observă că are loc un transfer de cupru de la anod la catod, astfel electrolitul nu-și modifi­că concentrația.

Determi­narea cantității de electricitate se va obține pe baza ma­sei de cupru  $m_{\text{Cu}}$  depuse la catod cu relația

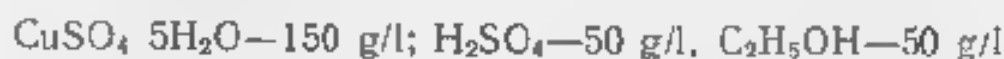
$$p_F = \frac{m_{\text{Cu}} (\text{g})}{E_{\text{Cu}} \cdot (\text{g/mol})} = \frac{m_{\text{Cu}} (\text{g})}{31,77} \quad (\text{III.69})$$

Exactitatea datelor obținute cu acest coulo­metru este de 0,1—0,5%. Principala sursă de erori o constituie dizolvarea parțială a electrozilor de cupru în soluția acidă, mai ales în prezența oxige­nului din aer, formarea oxidului inferior de cupru pe baza reacției care poate avea loc la catod:



în soluție neutră și la densități mici de curent, și, de asemenea, precipitarea cuprului la catod sub formă spongioasă a densități mari de curent. Pentru mărirea preciziei determi­nărilor coulo­metrului, se recomandă

a) ca electrolit să se utilizeze soluția de următoarea compo­ziție.



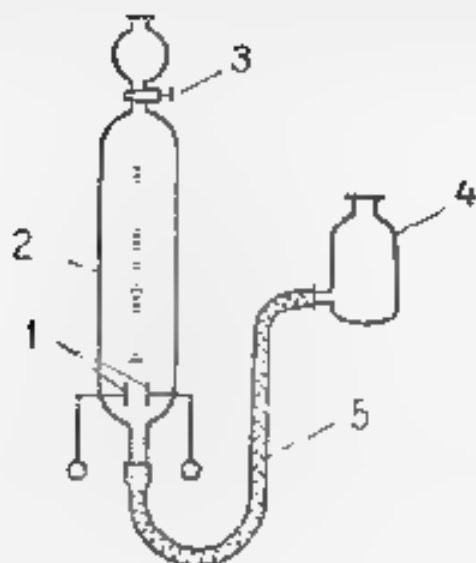


Fig. III 9 Coulometrul volumetric  
1 - electrozi, 2 - biuretă de sticlă,  
3 - robinet, 4 - rezervor de nivel, 5 -  
tub de cauciuc

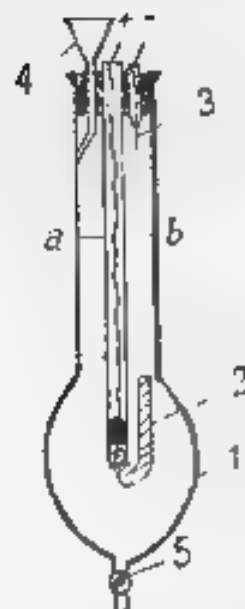
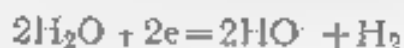


Fig. III 10 Coulometrul de titrare  
cu argint 1 - vas de sticlă 2 - anod  
de argint, 3 - catod 4 - platină  
robinet

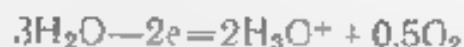
n) cu scăderea electrolizei la densități de curent la catod în limitele 20–200 A/m<sup>2</sup>

2. Coulometrele volumetrice sunt electrolizatoare cu electrozi de platina sau de nichel imersați într-o soluție apoasă de acid sulfuric sau hidroxid alician. Un astfel de coulometru este prezentat în figura III 9. Cantitatea de electricitate se determină prin măsurarea volumului amestecului de oxigen și hidrogen rezultat în timpul electrolizei.

Coulometrul constă dintr-o biuretă gradată 2 de obicei cu 50 ml. La partea de jos a sa sunt cei doi electrozi 1, și o pătură pentru stabilirea nivelului soluției de electrolit 4. Ca sursă de electricitate se poate lua de exemplu o soluție de NaOH 20%. Prin intermediul tubului de cauciuc 5 care face legătura dintre biuretă și palnie se stabilește nivelul lichidului în biuretă astfel încât presiunea gazului să fie egală cu presiunea atmosferică. În timpul electrolizei la catod se degajă hidrogen, conform reacției:



iar la anod, oxigen



Astfel la trecerea unei cantități de electricitate de 1F în procesul electrolizei la catod se va forma 0.5 moli de hidrogen iar la anod 0.25 moli de oxigen, reacția globală corespunzând descompunerii apei





De la consumarea unui faraday de electricitate, s'vor ieși m<sub>1</sub> n conținut normal de temperatură și presiune

$$0,224 \text{ l (H}_2\text{)} + 0,25 \cdot 22,4 \text{ l (O}_2\text{)} = 16,81 \text{ (amestec gazos)}$$

La trecerea prin 1 litru de amestec gazos în condițiile normale de  $T$  și  $p$ , se va consuma o cantitate de electricitate de

$$\frac{1}{16,81} = 0,0595 \text{ (F/l)} \quad (\text{III } 70)$$

de unde rezultă că  $p_F$  va fi,

$$p_F = 0,0595V, \quad (\text{III } 71)$$

în cazul când s'a format un volum  $V_0$  de amestec gazos. Volumul amestecului gazos  $V_0$ , măsurat în condițiile de lucru, se va aduce la condiții normale  $V_1$ . De asemenea se va avea în vedere că în soluția utilizată s'a adăugat apă pură cu o sarcină de 20% NaOH, care presiunea de vapori este mai mică cu 16% decât presiunea de vapori a apei la aceeași temperatură, decât presiunea gazului deorănt din coulometru (amestecul  $H_2$  și  $O_2$ ) va fi

$$p = p_a - 0,3p_s \quad (\text{III } 72)$$

unde  $p$  = presiunea atmosferică,  $p_s$  = presiunea vaporilor saturați de apă la temperatura de lucru. Aceasta va fi presiunea cu care se va calcula volumul  $V_0$ .

La începutul lucrului cu coulometrul se va verifica dacă în el nu se recombina gazii în timpul carei determinări, soluția se va separa în hidrogen și oxigen. În acest scop se ansoa bleaza soluția în două vase, unul din care va fi coulometrul  $V_1$  și se crează un curent de 0,05 A timp de 5-10 min. Electroiza se conectează robietă la bugetă descus (spre deosebire de de terminările obișnuite, când acesta este închis).

Soluția coulometrului va fi înlocuită de soluție de  $KNO_3$  și se urmează procesul de electroiza și determina prin aliere. După aceea se va găti de coulometrul începem cu un titru de titrare al lui  $KNO_3$  și se prezintă în figura III 10. 1) cu soluția vas de sticlă 1) med de argint 2) electroz de platină 3) Anodul de argint care suie ca un fir de platină, care este introdus într-o tăvă de sticlă. Anodul electroz și paria 4 se fixează în capacul vasului de sticlă.

În vasul de sticlă (1) se introduce soluție de 10-20%  $KNO_3$  ( $\approx 3,4$  corespunzător unei abt). Deasupra soluției de  $KNO_3$  se adăugă soluție de  $HNO_3$  până la un nivel de 1 cm și se adăugă soluție de  $HNO_3$ —0,5 n, prin intermediul pâlniei.

În procesul electroizei anodul de argint se dizolvă formând ion  $Ag^+$  iar la catod se degajă hidrogen. La terminarea electroizei toată soluția se aduce, prin intermediul robinetului, într-un flacon cântărit în prealabil care se va cantări din nou. Conținutul de  $Ag$  dizolvat se determină prin titrare cu soluție de  $KCN$ —0,02 n în

prezența alaiului feriamoniacal. Pentru analiză, se ia o cantitate de soluție de aproximativ 5 g. cântărită cu exactitate de 0,001 g. Pierdere faradayică se calculează pe baza relației

$$p_F = m \cdot V \cdot c \cdot 10^{-3} \quad (III.73)$$

unde:  $m$  — masa de soluție, g.  $V$  — volumul soluției de KCNS utilizat la titrarea unui gram de soluție, ml,  $c$  — concentrația soluției de KCNS, mol/l

Pe lângă aplicabilitatea coulometriei în scopul determinării numerelor de transport al ionilor, mai amintim utilizarea lor în chimia analitică pentru dozarea unor substanțe, în tehnologiile electrochimice la perfecționarea instalațiilor de electroliză, în galvanotehnica, pentru determinarea riguroasă a masei de substanță depusă

## Lucrarea 1

### Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția de acid sulfuric

Se prepară soluția de  $H_2SO_4$ , a cărei concentrație se determină exact prin titrare cu o soluție de NaOH. Se va folosi instalația prezentată în figura III.6, soluția preparată introducându-se în electrozoru. 4 Se pregătesc coulometrele (coulometru volumetric și cel gravimetric cu cupru, sau cel titrimetric cu argint), pentru a începe procesul de electroliză. Se va cronometra timpul și se va citi valoarea intensității curentului pe miliampermetru.

După electroliză, în trei flacoane se introduce soluție din compartimentul din mijloc, din cel anodic și cel catodic ale electrolizorului 4 din figura III.6. Din fiecare flacon, după agitare, se iau probe până la 25 ml, care se titrează cu soluție de NaOH 0,05 n și se calculează cantitatea de acid din fiecare compartiment. Dacă conținutul de acid din compartimentul din mijloc s-a modificat sensibil față de conținutul inițial, determinarea nu este valabilă, deoarece în compartimentul din mijloc concentrația acidului trebuie să rămână constantă.

La electroliza soluției de acid sulfuric au loc următoarele procese: ioni  $SO_4^{2-}$  din spațiul catodic se deplasează la anod, dar aici se descarcă ioni hidroxil existenți în soluție, degajându-se oxigen, iar la catod din ioni  $H_3O^+$ , care se descarcă, degajându-se hidrogen. Transportul cantității de electricitate în soluție este realizat de ioni  $H_3O^+$  și  $SO_4^{2-}$ .

Pe baza datelor experimentale, se va determina numărul de transport al ionilor  $SO_4^{2-}$ , așa cum rezultă din schema de bilanț electrodic, care va fi prezentată în continuare, utilizând relația (III.64), când s-a determinat modificarea concentrației acidului

doar în unul din compartimente, iar  $p_F$  s-a determinat prin metoda coulometrică sau când experimental s-a stabilit modificarea concentrației acidului sulfuric atât în compartimentul anodic, cât și în compartimentul catodic. Numărul de transport al ionilor  $H_3O^+$  se va afla pe baza relației (III.65).

Schema de bilanț electrodic se va prezenta astfel:

$p_F = 1 F$	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (—)
1) Reacții la electrozi	$HO^- - 1e = 1/4 O_2 + 1/2 H_2O$	$H_3O^+ + 1e = 1/2 H_2 + H_2O$
2) Cantitatea de ioni transportați	$+t_{SO_4^{2-}} \quad -t_{H_3O^+}$	$+t_{H_3O^+} \quad -t_{SO_4^{2-}}$
3) Modificările cantităților		
a) de ioni	$+t_{SO_4^{2-}} + (1-t_{H_3O^+})H_3O^+$	$-(1-t_{H_3O^+})H_3O^+ - t_{SO_4^{2-}}$
b) de electrolit	$-t_{SO_4^{2-}} (H_2SO_4)$	$t_{SO_4^{2-}} (H_2SO_4)$

Se recomandă să se lucreze cu o soluție de acid sulfuric de concentrație 0,05 n, spălarea electrozilor cu amestec cromic și apoi cu apa înainte de electroliză, iar intensitatea curentului să fie de 20–40 mA și timpul de electroliză de 60–90 min.

Datele experimentale se vor prezenta într-un tabel de forma:

Temperatura de lucru

$C_{OH SO_4}$

$I_a =$

$V_k =$

Nr. det.	$I, A$	$t, s$	$c_a, mol/l$	$c_k, mol/l$	$\Delta c_a$	$\Delta c_k$	$p_F$		$t_{H_3O^+}$
							dir	Cou	

În tabel se va trece valoarea  $p_F$  obținută direct (dir) pe baza intensității  $I$  și timpului  $t$  de electroliză, precum și cea obținută prin metoda coulometrică (Cou), în cadrul unei determinări făcându-se media valorilor.

## Lucrarea 2

### Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția apoasă de clorura de potasiu

În acest caz, care diferă intrucare de cel prezentat în lucrarea III.5, determinarea numerelor de transport se realizează, determinând modificarea la electrod a conținutului unei specii ionice din soluția de analizat. Astfel, dacă vom conduce electroliza soluției apoase de KCl cu anod solubil, de exemplu din cadmiu, atunci va avea loc dizolvarea acestuia, iar la catod degajarea de hidrogen. Transportul cantității de electricitate în acest caz se realizează, în principal, prin ioni  $K^+$  și  $Cl^-$ , deoarece conținutul lor în soluție este mult mai mare, decât concentrația ionilor  $Cd^{2+}$  și  $HO^-$  care se formează în timpul electrolizei.

În spațiul anodic vor veni ioni  $Cl^-$  și vor pleca ioni de  $K^+$ , deci cantitatea de ioni  $Cl^-$  în spațiul anodic va crește, iar a ionilor  $K^+$  va scădea, însă electroneutralitatea soluției se menține datorită compensării de către ioni rezultați în procesul de electrod.

Schema de bilanț electrolic în acest caz se prezintă astfel:

$Q_p = 1F$	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (-)
1) Reacții la electrozi	$1/2Cd - 1e = 1/2Cd^{2+}$	$H_2O + 1e = 1/2H_2 + HO^-$
2) Cantitatea de ioni transportați	$-t_{K^+} + t_{Cl^-}$	$+t_{K^+} - t_{Cl^-}$
3) Modificarea cantității lor de ioni	$+(1 - t_{K^+})_{cat} + t_{Cl^-}_{anod}$	$-t_{K^+} + (1 - t_{Cl^-})_{anod}$

Se poate spune că modificarea cantității de electrolit în spațiul anodic este de  $t_{Cl^-}$  moli de echivalenți de cationi reprezentați de cationii rezultați la dizolvarea anodului (moli de echivalenți de  $Cd^{2+}$ ), din care scădem  $t_{K^+}$  moli de echivalenți de ioni de potasiu care pleacă din spațiul anodic. În spațiul catodic, de asemenea, se poate spune că are loc o creștere a cantității de electrolit cu cei  $t_{K^+}$  moli de echivalenți de ioni de potasiu care vin în spațiul catodic și  $t_{Cl^-}$  moli de echivalenți de anioni dați de diferența anionilor formați în procesul de electrod (1 moli de echivalenți de  $HO^-$ ) și anioni prezenți în spațiul catodic ( $t_{Cl^-}$ ). Din aceasta discuție rezultă că avem posibilitatea să determinăm numărul de transport al ionului de clor  $t_{Cl^-}$  dacă vom afla modificarea cantității ionilor  $Cl^-$  în spațiul anodic sau numărul de transport al ionului de pota-

sau  $t_{K^{+}}$  în cazul determinării modificării cantității ionilor  $K^{+}$  din spațiul catodic. Deci, relațiile de calcul vor fi:

$$t_{Cl^{-}} = \frac{\Delta c_{a(Cl^{-})} V_a}{P_F} \quad \text{sau} \quad t_K = \frac{\Delta c_{k(K^{+})} V_k}{P_F}$$

În determinarea experimentală a numerelor de transport în soluția de KCl este mai comod să se înlocuiască procesul catodic de degajare a hidrogenului cu procesul de precipitare a unui metal, de exemplu a cuprului. De aceea, în parcașii anterioara a spațiului catodic (vezi figura din figura III.7), se introduce o soluție saturată de  $CuSO_4$  sau  $Cu(NO_3)_2$  și un catod din cupru. După aceasta, cu elementele deschise, se introduce prin compartimentul din stânga al electrolizorului (figura III.7) soluție 0.5 n KCl până când se completează cantitatea de soluție necesară în tot volumul electrolizorului, după care se fixează anodul de cadmiu. Se reorganizează ca timpul de electroliza să fie de circa 60 min la o intensitate de curent de 30-40 mA. Analiza soluțiilor inițiale și finale, cuprului eliberat din spațiul anodic, pentru determinarea conținutului anionic de  $Cl^{-}$ , se realizează prin titrare cu soluție de  $AgNO_3$  de concentrație 0.1 n, în prezența de cromat acid de potasiu. Pentru analiză se iau probe de soluție de masă egală cu 2-4 g. Pe baza datelor obținute, se calculează creșterea conținutului de  $Cl^{-}$  din spațiul anodic  $\Delta n_{a(Cl^{-})}$  și cu relația menționată anterior se calculează numărul de transport al ionilor  $Cl^{-}$  din soluția de KCl.

### III.2.3. Metoda suprafețelor mobile

Această metoda de determinare a numerelor de transport a apărut mult mai târziu, dar este mai frecvent utilizată decât metoda Hittorf, fiind caracterizată de o mai mare precizie. Esența acestei metode constă în faptul că, prin trecerea unui curent electric, între două separare între două soluții ce conțin un ion comun se deplasează. Limita de separare între două soluții se vede clar în cazul când soluțiile sunt colorate diferit. În cazul când ambele soluții sunt incolore, dar au densități diferite, limita de separare rămâne distinctă datorită diferenței indicilor de refracție. Deplasarea ionilor se poate determina dacă se măsoară, de exemplu, cu ajutorul unui catetometru, distanța străbătută de limita de separare a soluției de electroliț analizat ce se afla între soluțiile altor electroliți, care de obicei se numesc soluții indicatoare. Pentru ca limita de separare să rămână clară și după trecerea curentului electric, este necesar ca una din soluțiile indicatoare să conțină anion comun cu soluția de analizat, iar mobilitatea cationului său să fie mai mică decât a cationului soluției de analizat. Cealaltă soluție indicatoare

cation comun cu soluția de analizat, anionul său având mobilitatea mai mică decât a anionului soluției de analizat. În timpul electrolizei, sub acțiunea câmpului electric, suprafețele de separare se vor deplasa concomitent cu migrația ionilor. Distanțele parcurse vor depinde de mobilitatea cationilor și anionilor soluției de analizat. Dacă numerele de transport vor putea fi calculate pe baza relațiilor (III.61) și (III.62):

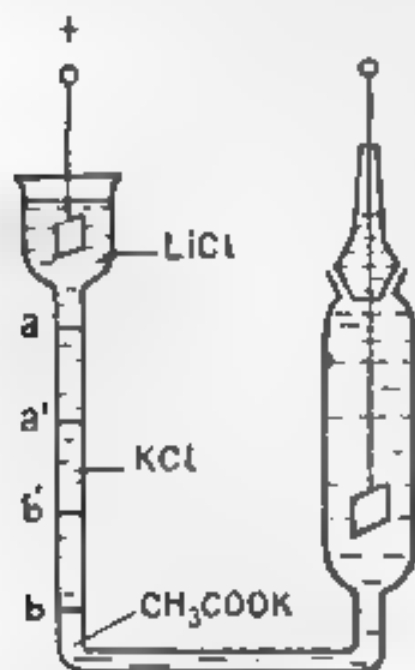
$$t = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{aa'}{aa' + bb'}, \quad t = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{bb'}{aa' + bb'} \quad (\text{III.74})$$

Astfel, dacă în dispozitivul prezentat în figura III.11 se introduc soluțiile de  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{KCl}$  și  $\text{LiCl}$  la limita de separare  $\text{LiCl}/\text{KCl}$  cationul  $\text{K}^+$  se va deplasa mai repede decât ionul  $\text{Li}^+$ , deoarece  $u_{\text{K}^+} > u_{\text{Li}^+}$ .

La limita de separare  $a$  rămânând distinctă și după trecerea curentului electric  $a'$ , iar la limita de separare  $a$  soluțiilor  $\text{KCl}/\text{CH}_3\text{COOK}$  ionul  $\text{Cl}^-$  se va deplasa mai repede decât ionul  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , întrucât  $u_{\text{Cl}^-} > u_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ , limita de separare  $b$  rămânând distinctă și după trecerea curentului electric  $b'$ .

Prin urmare, în cazul de mai sus, soluția de analizat este soluția de  $\text{KCl}$ , determinându-se  $t_{\text{K}^+}$  și  $t_{\text{Cl}^-}$  în prezența soluțiilor indicatoare de  $\text{LiCl}$  și  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

Numărul de transport se poate determina prin deplasarea unei limite de separare, dacă se măsoară cantitatea de electricitate care trece prin sistem în timpul electrolizei.



Astfel, dacă după un timp  $t$  limita de separare străbate distanța  $l$ , volumul, corespunzător va fi  $V = ls$ , unde  $s$  este secțiunea tubului. Considerând concentrația molară a echivalentului (concentrația normală) al electroliților de analizat  $X$  mol/l, atunci numărul de moli de echivalenți de electrolit transportați va fi  $cV$ . La intensitatea de curent  $I$  cantitatea totală de electricitate este  $It/F$  (faraday). Dacă  $l$  este distanța parcursă de cationi, atunci pe baza celor arătate, se va putea defini numărul de transport al cationilor prin relația:

$$t = \frac{cVF}{It} \quad (\text{III.75})$$

Fig. III.11 Dispozitiv pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile.

$a, b$  — limite de separare;  
 $a', b'$  — limite de separare după trecerea curentului electric.

Prin determinarea numerelor de transport pe baza deplasării unei limite de separare este necesar să se mențină intensitatea curentului constantă cu precizie de  $\pm 0,02\text{ mA}$ . Deoarece la deplasarea limitelor de separare soluția de analizat este înlocuită de soluția indicator caracterizată de

o conductivitate electrică mai mică, tensiunea aplicată trebuie să crească treptat. Pentru a se obține rezultate exacte ale numerelor de transport, va trebui să se stabilească limitele modificării concentrației soluțiilor indicatoare, astfel ca tensiunea aplicată să nu scadă, ceea ce este prezentat în tabelul III 1.

În toate determinările experimentale, soluția de conductivitate electrică mai scăzută trebuie să se afle deasupra, încât căldura generată, datorită gradientului de tensiune mai ridicat, să încălzească puțin soluția. Ca urmare este înlăturată convecția și se menține o limită de separare distinctă. Intervalul concentrațiilor optime se folosește când:

- a) soluțiile sunt diluate și difuzia este mică,
- b) soluțiile analizate posedă conductivități echivalente ridicate, degajându-se o cantitate mică de căldură și limita de separare se menține bine distinctă.

Tabelul III 2 Concentrațiile optime, mol/l ale soluțiilor indicatoare

Soluția de analizat	Soluții indicatoare:	
	L.A.	CH <sub>3</sub> COOMe
KCl 0,1	0,064 + 0,070	0,070
KCl 0,2	0,125 + 0,130	0,135 + 0,140
NaCl 0,1	0,069 + 0,081	0,070
HCl 0,1	0,040 + 0,050	0,070
KNO <sub>3</sub> 0,1	0,068	0,072
NaNO <sub>3</sub> 0,1	0,040 + 0,041	0,072

Schema principală a instalației utilizate în determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile este prezentată în figura III 12. Instalația utilizată în acest scop constă din următoarele: sursa de curent continuu 1, dispozitivul pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile 2 de tipul celui prezentat în figura III 11, miliampermetrul 3, reostatul 4 și întrerupătorul 5.

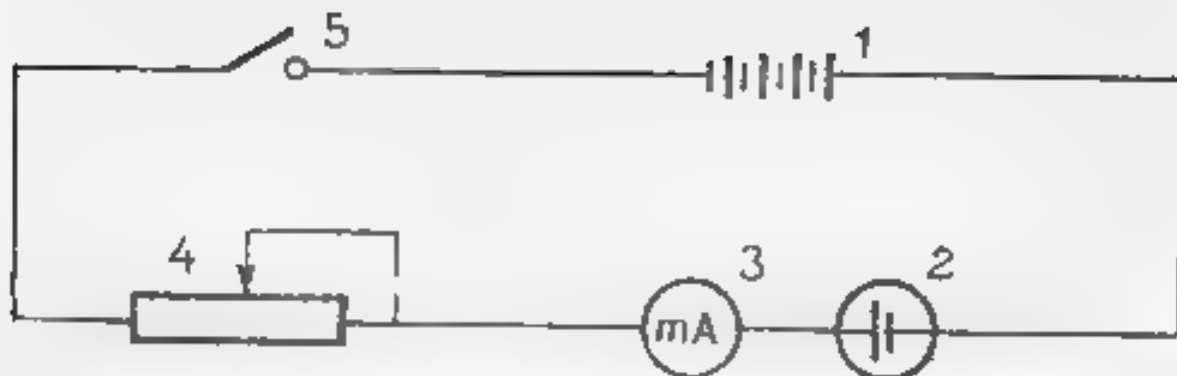


Fig. III.12 Schema principală pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile: 1 — sursa de curent continuu, 2 — dispozitivul pentru eliminarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile, 3 — miliampermetru; 4 — reostat; 5 — întrerupător

### Lucrarea 3

#### Determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile

Ca soluție de analizat se vor lua, de exemplu, KCl de concentrație 0,1 n și soluțiile indicatoare corespunzătoare  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  și  $\text{CH}_3\text{COOK}$  de concentrație optime prezentate în tabelul III.2. Dispozitivul 2 din fig. ra III.12 este introdus în termostaț, se conectează instalația, stabilindu-se intensitatea curentului de 5–6 mA, care trebuie menținută constantă în timpul determinării cu ajutorul reostatului 4. Durata unei determinări este de 60 min, citirea pe catetometru efectuându-se din 10 în 10 min. Menționăm că, în cazul când secțiunea suprafeței nu este uniformă, atunci determinarea numerelor de transport se face calculând volumele  $V_+$  și  $V_-$  de depășare a electrolitului analizat spre electrozi. Astfel

$$t_+ = \frac{V_+}{V_+ + V_-} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{V_-}{V_+ + V_-} \quad (\text{III.76})$$

Datele experimentale și cele calculate se vor prezenta sub forma:

Soluția de analizat  
 Concentrația  
 a) în spațiul anodic , conc .  
 b) în spațiul catodic , conc .  
 Intensitatea curentului  $I =$  \_\_\_\_\_  
 Gradientul de potențial  $E =$  \_\_\_\_\_  
 Temperatura ... °C.



$t$ , %	$aa'$ , mm	$bb'$ , mm	$aa' + bb'$	$t_+$	$t$	$u_+$	$u_-$
------------	---------------	---------------	-------------	-------	-----	-------	-------

$u_+$  și  $u_-$  se pot calcula utilizând (III 75)

Metoda suprafețelor mobile permite determinarea numerelor de transport reale și, de asemenea, vitezele absolute de mișcare ale ionilor, dacă este cunoscut gradientul potențialului în soluție. Prin această metodă se pot determina numerele de transport ale  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  etc. care prin metoda Hittorf este mai dificilă.

### Capitolul III.3

## TERMODINAMICĂ ELECTROCHIMICĂ

### III 3 1 Tensiunea electromotoare a elementelor galvanice

La contactul a doi conductori electricei, care se deosebesc prin proprietățile lor fizice sau chimice, va apărea o diferență de potențial electric. Limita de separare între cei doi conductori, pe care o vom numi interfață, va prezenta proprietăți caracteristice generate de interacțiunile ce au loc conducând la modificări locale specifice. Diferența de potențial, ce caracterizează interfața, va fi dată de diferența potențialelor electrice interne ale conductorilor

$$\Delta\phi_1^2 = \phi_2 - \phi_1 \quad (\text{III } 77)$$

în care  $\phi_2$  și  $\phi_1$  sunt potențialele interne ale conductorului 2 și, respectiv, ale conductorului 1.

Dacă se va forma un circuit din mai mulți conductori aflați în contact, atunci diferențele de potențial apar la fiecare d.n. interfață, iar suma lor va constitui forța sau tensiunea electromotoare  $E$  (t.e.m.) a circuitului:

$$E = \Delta\phi_1^2 + \Delta\phi_2^3 + \dots + \Delta\phi_{n-1}^n \quad (\text{III } 78)$$

Dacă se ține cont de relația (III 77), t.e.m. a circuitului dat, va fi diferența potențialelor interne ale ultimului și primului conductor ce intră în componența sa

$$E = \phi_n - \phi_1 \quad (\text{III } 79)$$

În cazul când acest circuit este constituit numai din metale, iar prizele și ultimii conductori sunt din același metal, circuitul fiind întrerupt, nu se vor produce procese chimice și nu va apărea curent electric. Dacă în acest caz potențialul de circuit este egală cu zero. Dacă în acest circuit condițiile circuitului este electrolit, potențialul de circuit întrerupt nu va mai fi zero. La închiderea circuitului va apărea un curent electric și la interfața metal/electrolit vor avea loc procese chimice. Astfel de circuite se numesc galvanice. Partea circuitului galvanic care constă din electrolit și prizele și ultimii conductori sunt imersați doi electrozi într-un lichid pur sau de curent galvanic, celula galvanică sau pilă electrică.

Diferența de potențial care definește potențialul circuitului galvanic poate proveni din:

a) diferența de potențial ce apare la interfața dintre două metale (diferența potențialelor de contact),

b) diferența de potențial ce apare la interfața metal/electrolit (diferența potențialelor de electrod),

c) diferența de potențial ce apare la interfața electrolit/electrolit (prezența potențialului de difuzie).

Mecanismul apariției diferenței de potențial în cele trei cazuri de mai sus este diferit, de aceea vom explica pentru fiecare caz în parte.

**1. Diferența potențialelor de contact.** Electronii «liberi» ai metalelor pot pătrunde în metalul celălalt, ca urmare a acestui fapt, pe suprafața metalului va apărea un potențial pozitiv, a cărui valoare depinde de natura metalului. Prin aceasta se explică diferența de potențial la contactul a două metale. Diferența de potențial la contactul a două metale apare datorită trecerii electronilor liberi dintr-un metal în altul. Deoarece nivelele energetice ale electronilor în metale nu sunt identice, din metalul unde acest nivel este mai ridicat, va trece în celălalt metal, unde nivelul energetic este mai scăzut, o cantitate mai mare de electroni decât în sens invers, în același interval de timp. Procesul trece de electronilor se va continua până când nivelele energetice ale acestor doi metale se egalează. Prin aceasta metalul din care au plecat mai mulți electroni se va încărca pozitiv, iar celălalt negativ. Diferența potențialelor de contact, de regulă, este mică și la determinarea potențialului elementelor galvanice poate fi neglijată.

**2. Diferența potențialelor de electrod.** Apariția potențialelor de electrod este datorată unor procese complexe care decurg la interfața metal/electrolit. Dacă metalul este imersat într-o soluție apoasă a unei săruri sau altele, pe suprafața sa se găsesc la suprafața rețelei cristaline a metalului interacționând cu moleculele de apă sau ioni polare, se formează legături lor cu rețeaua ionilor rețelei cristaline din metal și vor trece în stratul de soluție având o suprafață metalică, energia lor crește câtă de mișcarea termică fiind destul de ridicată. Concomitent, din soluție, vor trece pe metal ioni care posedă o energie cinetică suf-

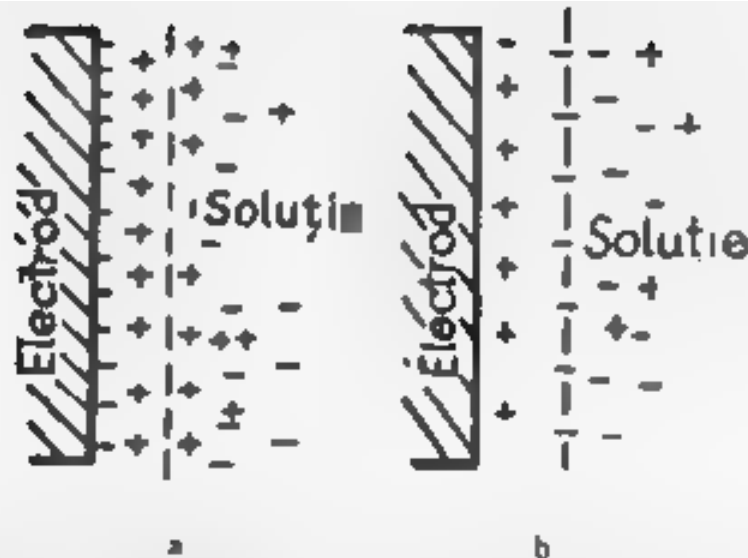


Fig. III.13. Prezentarea schematică a stratului dublu electric

cant de mare. Dacă viteza trecerii ionilor în soluție este mai mare decât viteza trecerii ionilor din soluție pe metal, sarcina pozitivă metalului se mărește negativ datorită excesului de electroni de pe suprafața metalică. Apare atracția electrostatică între electronii metalului și ioni care au trecut în soluție. Viteza trecerii ionilor în soluție scade, iar viteza trecerii ionilor pe metal, crește. La un moment dat vitezele vor deveni egale, stabilindu-se un echilibru material și electric în interfața sol-pe-de-electrolit, forțarea stratului propriu-zis specific prezentat în figura III.13 și care poartă numele de strat dublu electric (s.d.e.) caracterizat de o diferență de potențial electric.

Dacă viteza intrării a trecerii ionilor din soluție pe metal este mai mare decât viteza trecerii ionilor de pe metal în soluție, metalul se încarcă pozitiv, iar soluția de la suprafața metalului, negativ, datorită excesului de anioni. Ca urmare a interacțiunilor electrostatice scade viteza trecerii ionilor din soluție pe metal și crește viteza procesului invers. La un moment dat vitezele devin egale, se formează s.d.e. (figura III.13.b), caracterizat de o diferență de potențial astfel s.d.e. conduce la apariția potențialului de electrod. Dacă viteza inițială de trecere a ionilor din soluție pe metal va fi egală cu viteza inițială a trecerii ionilor din metal în soluție s.d.e. nu se formează. Totuși, aceasta nu înseamnă că diferența de potențial la interfața metal-electrolit va fi egală cu zero. Electroziți metalici se adsorb molecule de solvent și anioni sau vor conduce la apariția diferenței de potențial. Diferența de potențial poate fi diferită și datorită pe suprafața metalică a anionilor ce se găsesc în soluție. Chiar și în condițiile când la suprafața metalului nu sunt adsorbite molecule de solvent sau anioni, când atunci când sarcina suprafeței metalului este egală cu zero se observă o diferență de potențial la interfața metal-electrolit, așa-numitul potențial al sarcinii nule.

Potențialele de electrod se determină, în majoritatea cazurilor, pe baza t.e.m. a elementului galvanic.

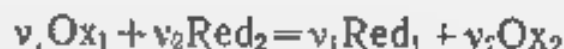
**3. Potențialele de difuzie.** Potențialul de difuzie apare la contactul a doua soluții de electroliți diferiți sau a două soluții ale aceluiași electrolit, dar de concentrații diferite. Să analizăm procesul care are loc la contactul a două soluții ce conțin același electrolit, dar de concentrații diferite. La contactul soluțiilor ionii trec dintr-o soluție în alta. Viteza trecerii ionilor din soluția mai concentrată în soluția mai puțin concentrată va fi mai mare decât viteza trecerii ionilor în sens invers. Deoarece mobilitățile cationilor și anionilor sunt diferite, și numărul lor care trece inițial prin interfața interfața soluțiilor, va fi diferit. Dacă mobilitatea cationilor este mai mare, atunci un număr mai mare de cationi va trece în soluția mai puțin concentrată decât de anioni. În aceste condiții soluția mai puțin concentrată, la suprafața de separare se va încărca pozitiv, iar cea concentrată se va încărca negativ. Drept urmare, viteza de trecere a cationilor va scădea, iar a anionilor va crește. După un anumit timp vitezele cationilor și anionilor devin egale și numărul celor care trec interfața de separare a soluțiilor devine egal. Se formează un strat dublu electric, caracterizat de o diferență de potențial de difuzie sau potențial de difuzie, a cărui valoare este mică, în ordine a zecimilor de volt. Determinarea exactă a potențialului de difuzie este o problemă dificilă, deoarece valoarea sa depinde nu numai de compoziția și concentrația soluțiilor, ci și de alți factori, cum ar fi, de exemplu, forma vasului în care se afla soluțiile. Din acest motiv în măsurătorile de tensiune este necesar ca potențialul de difuzie să fie adus la o valoare cât mai mică. Aceasta se realizează utilizând puntea de sare între cele două soluții de electrolit, ea reprezentând o soluție concentrată în care sari, a căror ion posedă o mobilitate mică ( $KCl$ ,  $KNO_3$ ).

Diferențele de potențial care sînt în jur a valorii de echilibru sînt în timp foarte scurt de la stabilirea contactului diferiților conductori. La includerea circuitului, electronii de la electrodul mai negativ trec prin firul metalic conductor la cel pozitiv, la electrodul care posedă un potențial mai pozitiv. Cîm cantitatea de electroni de la primul electrod va scădea, este perturbat echilibrul în soluție și cationii de la primul electrod încep să treacă în soluție. Electronii care părăsesc primul electrod, formează cu anioni săruri neutre, ceea ce perturbă echilibrul soluției la cel de al doilea electrod, astfel cationii din soluție vor trece imediat la cel de al doilea electrod. În acest fel are loc dizolvarea continuă a unui electrod și depunerea metalului pe celălalt electrod, electronii trec concomitent în porțiunea exterioară a circuitului, astfel elementul galvanic produce curent electric.

### III.3.2. Termodinamica sistemelor electrochimice reversibile

Când potențialele de contact sunt foarte mici, iar potențialele de difuzie se reduc aproape la zero prin utilizarea punții electrolitice (puntea de sare), t.e.m. a elementului galvanic se definește ca diferența potențialelor de electrod. Având în vedere natura complexă a apariției potențialului de electrod, valoarea acestora, implicit a t.e.m. a elementelor galvanice, nu se poate stabili pe baza mecanismului procesului de electrod, ci prin utilizarea funcțiilor termodinamice.

Celulele sau pilele galvanice sunt dispozitive de obținere a energiei electrice direct din energia chimică. Dacă într-o celulă galvanică are loc reacția:



în care sunt implicați un număr  $n$  de electroni și, având în vedere că reacția decurge într-un sistem electrochimic, condiția de echilibru va fi

$$\Delta \bar{G} = 0 \quad (\text{III } 80)$$

$\Delta \bar{G}$  fiind entalpia liberă electrochimică. Aceasta va depinde de temperatură, presiune, compoziție sau gradul de avansare a reacției, dar și de diferența de potențial ce se creează între cei doi electrozi, adică de t.e.m. a elementului galvanic (celulei). Astfel

$$\Delta \bar{G} = \Delta G + nFE \quad (\text{III } 81)$$

unde  $\Delta G$  — entalpia liberă ce caracterizează reacția chimică din sistem,  $nFE$  — energia suplimentară care apare datorită interacțiunilor dintre particulele încărcate și care în ultimă instanță definește lucrul maxim produs în timpul funcționării celulei. Deci, când sistemul electrochimic ce constituie elementul galvanic este la echilibru, conform relației (III 80), obținem:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{III } 82)$$

sau

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{III } 83)$$

relații în care  $F$  este numărul lui Faraday, egal cu 96485 C. Din termodinamică se știe că

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{\nu_1} a_{\text{Ox}_2}^{\nu_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{\nu_1} a_{\text{Red}_2}^{\nu_2}} \quad (\text{III } 84)$$

în care:  $K_a$  — constanta de echilibru a reacției redox scrise anterior;  $a_{\text{Red}_1}$ ,  $a_{\text{Ox}_1}$ ,  $a_{\text{Red}_2}$ ,  $a_{\text{Ox}_2}$  — activitățile termodinamice ale partici-

pană la reacție Prin împărțire la  $nF$ , relația (III.84) conduce la

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^{\nu_1} a_{\text{Ox}}^{\nu_2}}{a_{\text{Ox}}^{\nu_1} a_{\text{Red}}^{\nu_2}} \quad (\text{III.85})$$

Conform uneia din formulele ecuației Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)$$

unde  $\Delta H$  este efectul termic al reacției ce are loc în elementul galvanic dat. Ținând cont de relația (III.82) sau (III.83), se obține:

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (\text{III.86})$$

În care  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$  este coeficientul de temperatură al t.e.m. a elementului galvanic. Relația (III.86) este deosebit de importantă, deoarece, cunoscând  $E$  și  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ , se poate determina efectul termic al reacției ce are loc în celulă. Corelația dintre  $\Delta G$  și  $\Delta H$  este determinată de semnul coeficientului de temperatură al t.e.m. Astfel, dacă  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 0$ , atunci t.e.m. a celulei nu depinde de temperatură, funcționarea celulei are loc pe baza scăderii entalpiei, neavând loc schimb termic.

La valoare negativă a coeficientului de temperatură, t.e.m. a celulei scade o dată cu creșterea temperaturii,  $T\Delta S < 0$ , adică lucrul electric devine mai mic decât efectul termic generat de reacția chimică ce are loc în celulă, excesul de energie fiind preluat, sub formă de căldură, de mediu.

La valoare pozitivă a coeficientului de temperatură, t.e.m. a celulei crește o dată cu creșterea temperaturii,  $T\Delta S > 0$ , adică lucrul electric devine mai mare decât efectul termic al reacției. Energia este absorbită din mediul înconjurător, celula funcționând cu absorbție de căldură, în acest caz reacția ce are loc în celula galvanică fiind endotermă. Valoarea coeficientului de temperatură se determină din dependența grafică a t.e.m. de temperatură, ceea ce va permite să se calculeze modificarea entropiei de reacție

$$\Delta S = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial (nFE)}{\partial T} \right]_P = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.87})$$

Dacă în relația (III.85) considerăm activitățile participanților la reacție egale cu unitatea, atunci vom defini o t.e.m. standard  $E^0$ , care va fi:

$$L = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (\text{III.88})$$

iar expresia t. e. m. a celulei galvanice devine:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{\nu_1} a_{\text{Ox}_2}^{\nu_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{\nu_1} a_{\text{Red}_2}^{\nu_2}} \quad (\text{III } 89)$$

relație ce reprezintă ecuația lui Nernst pentru calcularea t. e. m. a unui element galvanic.

Dacă vom considera procesul electrochimic de la electrod



atunci, analog raționamentului anterior:

$$-\Delta G_1 = RT \ln K_{a_1} - RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e^{n_1}} \quad (\text{III } 90)$$

de unde:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n_1 F} \ln K_{a_1} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e^{n_1}} \quad (\text{III } 91)$$

Deoarece activitatea electronilor este o mărime constantă, ecuația (III 91) capătă forma:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{K_{a_1}}{a_e^{n_1}} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \quad (\text{III } 92)$$

Prinul termen al relației (III.92) la o temperatură dată este o mărime constantă și o vom nota cu  $\varepsilon^0$ :

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{K_{a_1}}{a_e^{n_1}} \quad (\text{III } 93)$$

obținând expresia:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{n F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \quad (\text{III } 94)$$

care reprezintă ecuația lui Nernst pentru potențialul de electrod. Prin urmare, potențialul standard de electrod se va defini atunci când la o temperatură dată activitățile  $a_{\text{Red}}$  și  $a_{\text{Ox}}$  sunt egale cu unitatea

Potențialul de electrod reprezintă t. e. m. a celulei galvanice constituite din electrodul standard de hidrogen și electrodul al cărui potențial dorim să-l aflăm. Conform recomandărilor IUPAC, semnul potențialului de electrod se stabilește în conformitate cu convenția europeană. În convenția europeană semnul potențialului de electrod este condiționat de polaritatea sa observată la instrumentul de măsură, atunci când determinarea se realizează cu electrodul standard de hidrogen. Deoarece semnul potențialului de electrod, așa cum se determină a aparatul de măsură, este invariant, iar entalpia liberă  $\Delta G$  este bivarantă ca semn, în convenția europeană trebuie ca totdeauna reacția de echilibru pentru fiecare

din electrozii celulei reversibile să fie scrisă ca o reacție de reducere. Deși o formulare oarecum diferită față de cea a convenției europene o dă Comitetul Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică (CIICE) în 1967, și în acest caz semnul potențialului de electrod este același, ca și în convenția europeană.

Conform convenției europene, elementul galvanic, utilizat în determinarea potențialului unui electrod, este reprezentat prin scrierea electrodului standard de hidrogen (ESH) în stânga. Forma de reprezentare a unui element galvanic, conform recomandărilor CIICE, care se utilizează în prezent, este:



firul metalic fiind firul conductor de legătură din porțiunea exterioră a circuitului celulei. În reprezentarea elementului galvanic, bara verticală desemnează o interfață (fie metal/metal, fie metal/soluție de electrolit), iar bara dublă, prezența punctu electrolitice.

### III.3.3. Tipuri de electrozi

Un metal sau un semiconductor imersat într-o soluție de electrolit poate defini un electrod.

Clasificarea electrozilor se face plecând de la natura chimică a substanțelor ce reprezintă formele Ox (oxidant) și Red (reducător), care participă la procesele de electrod. Se disting următoarele specii de electrozi:

I. Electrozi de specia I, ce constau dintr-un metal imersat în soluția ionilor proprii și care sunt reversibili în raport cu cationul. La interfața metal/soluție de electrolit decurge procesul:



pentru care expresia potențialului de electrod va fi:

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (\text{III } 95)$$

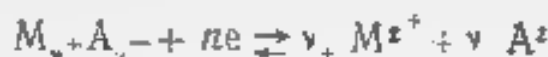
conform relației (III 94). Dacă metalul se depune în stare pură, atunci  $a_M = \text{const} = 1$  și, prin urmare expresia potențialului de electrod pentru electrozii de specia I devine

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{III } 96)$$

În această categorie intră și electrozii amalgamați, pentru care activitatea metalului,  $a_M \neq 1$ .



2 Electrozi de specie a II a, care constau dintr-un metal acoperit cu o sare greu solubilă a sa, imersat într-o soluție de electrolit, ce conține un anion comun cu sarea ce acoperă metalul. Reacția reversibilă de electrod este asigurată în acest caz de către anioni. Considerând metalul  $M$  și sarea greu solubilă  $M_{v+}A_{z-}$  procesul global de electrod se poate scrie:



unde  $n = v_+ z_+ = v_- |z_-|$ . Pentru stabilirea expresiei potențialului de electrod, de la procesul reversibil:  $M^{z+} + z_+ e \rightleftharpoons M$ , pentru care

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}$$

având în vedere că

$$a_{M^{z+}} = \left( \frac{P_{S, M_{v+} A_{z-}}}{a_{A^{z-}}^{v_-}} \right)^{1/v_+}$$

se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{v_+ z_+ F} \ln P_{S, M_{v+} A_{z-}} - \frac{v_- RT}{v_+ z_+ F} \ln a_{A^{z-}} \quad (\text{III } 97)$$

unde  $P_{S, M_{v+} A_{z-}}$  este produsul de solubilitate al sării greu solubile. La o temperatură dată primii doi termeni au valori constante și vor defini potențialul standard al electrolitului de specie a II a  $\varepsilon^0$ , iar din condiția de electroneutralitate:

$$v_+ z_+ = v_- |z_-| \Rightarrow \frac{v_-}{v_+ z_+} = \frac{1}{|z_-|}$$

astfel încât expresia finală a potențialului de electrod pentru electrozii de specie a II-a va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z-}} \quad (\text{III } 98)$$

Drept exemplu de electrozi de specie a II-a putem menționa electrozii de referință:

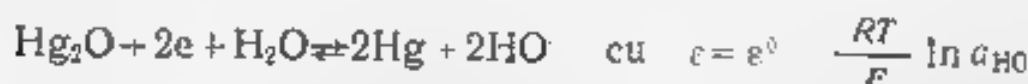
1. electrodul de clorură de argint:



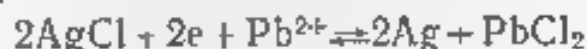
2 electrodul de calomel:



3. electrodul de oxid de mercur:



3 Electrozi de specia a III a, care prezintă mai mult interes teoretic decât practic, în acest caz, metalul se află în contact cu două sări greu solubile Ca exemplu  $Pb^{2+} | PbCl_2, AgCl, Ag$ , unde are loc următorul proces de electrod:



constatându-se că la funcționarea lanțului electrochimic în care se află și un astfel de electrod, are loc transformarea sării mai puțin solubile în cea mai solubilă ( $P_{s, AgCl} \ll P_{s, PbCl_2}$ ) Pentru stabilirea expresiei potențialului de electrod, în acest caz ținem cont că:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (III.99)$$

și în același timp că

$$a_{Ag^+} = \frac{P_{s, AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

iar

$$a_{Cl^-} = \sqrt{\frac{P_{s, PbCl_2}}{a_{Pb^{2+}}}}$$

și, înlocuind în relația (III.99), rezultă

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{s, AgCl} - \frac{RT}{2F} \ln P_{s, PbCl_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

în care primii trei termeni, la o temperatură dată, vor avea o valoare constantă și vor defini valoarea potențialului standard a acestui electrod:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \quad (III.100)$$

4 Electrozi redox, în care electrodul este constituit dintr-un metal inert (platină, aur sau mercur) care nu participă la procesele de la electrod, fiind doar transmitătorul de electroni între substanțele Ox și Red. În general, un electrod redox poate fi reprezentat sub forma:  $Pt | Ox, Red$ , iar procesul ce are loc la electrod:  $Ox + ze \rightleftharpoons Red$ , cu

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (III.101)$$

Procesele care au loc la electrozii redox sunt mai complicate decât procesele simple de electrod ale electrozilor de specia I. Din acest motiv, evaluarea potențialelor standard ale electrozilor redox întâmpină o serie de dificultăți, cum ar fi înlăturarea potențialului de joncțiune lichidă, nesiguranța cu privire la concentrația reală a diferitelor specii prezente, din cauza disocierii incomplete, a formării de complecși, precum și a hidrolizei sărurilor prezente. În starșit, factorii de activitate au o influență importantă în deter-

minarea potențialului de electrod, așa cum reiese din considerațiile ce urmează.

În cazul simplu al unui sistem ce constă din doi ioni ce transporta sarcini diferite (de exemplu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  și  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), desemnate prin Ox și Red, ecuația potențialului de electrod este dată de relația (III 101), în care, dacă vom avea în vedere că  $a_i = f_i c_i$ , unde  $f_i$  este factorul de activitate, se obține

$$e = e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \quad (\text{III } 102)$$

Folosind relația ce definește factorul de activitate al unei specii ionice obținute pe baza primei aproximări a teoriei Debye-Hückel:

$$\lg f_i = -z_i^2 h \sqrt{I} \quad (\text{III } 103)$$

în care  $z_i$  — sarcina ionului;  $I$  — tăria ionică a soluției;  $h$  — o constantă definită ca fiind:

$$h = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

unde  $\epsilon$  — permitivitatea electrică relativă a mediului,  $T$  — temperatura absolută la care se află soluția. Prin înlocuire în relația (III 102), se obține:

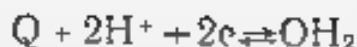
$$e = e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} + \frac{2,303 RT}{zF} (z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2) h \sqrt{I} \quad (\text{III } 104)$$

Pentru cele mai multe sisteme de oxido-reducere  $z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2$  are valoare relativ mare (în exemplul considerat această diferență este egală cu 7), astfel valoarea ultimului termen din expresia potențialului de electrod devine considerabilă. Tăria ionică de asemenea va avea o valoare relativ mare chiar și în soluții diluate. S-a căutat să se elimine sau cel puțin să se reducă sursele de erori în evaluarea potențialului standard al electrozilor redox. Din acest motiv se utilizează săruri puternic dissociate, cum ar fi perclorații (acolo unde este posibil) și se fac corecții pentru reacția de hidroliză. Semicelulele se construiesc astfel încât valoarea potențialului de difuzie să fie foarte mică și care să poată fi determinată la nevoie. Rezultatele se extrapolează la diluție infinită, pentru a evita corecțiile de activitate.

Valoarea potențialelor a electrozilor redox simpli se poate corela cu potențialele standard ale electrozilor de specia I prin regula lui Latimer. Pe această bază, de exemplu pentru sistemul  $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}^+$  potențialul standard de electrod va fi

$$e_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 2 e_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - e_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 \quad (\text{III } 105)$$

Electrozii redox, caracterizați prin procese de electrod la care participă ioni de hidrogen pot servi ca electrozi indicatori de pH. Un exemplu caracteristic este electrodul de calandronă, unde are loc reacția:



În care  $Q$  este chinona, iar  $QH_2$  hidrochinona. La dizolvarea chinhidroniei (amestec de chinonă și hidrochinonă), se formează un amestec echimolecular de chinonă și hidrochinonă, iar în soluții diluate se consideră  $a_Q \approx a_{Q_1}$ , încât expresia potențialului de electrod pentru electrodul de chinhidronă va fi:

$$\varepsilon_Q = \varepsilon_Q^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \quad (III.106)$$

La temperatura de 25°C, expresia potențialului de electrod pentru electrodul de chinhidronă devine:

$$\varepsilon_Q = \varepsilon_Q^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (III.107)$$

ceea ce indică o dependență liniară între  $\varepsilon$  și pH, pe această bază putându-se calcula pH-ul soluției, utilizând ca electrod indicator electrodul de chinhidronă.

Ca electrozi redox pot fi amintiți și electrozii gazoși. Electrodul gazos constă dintr-un metal inert (decori platina sau platina platinată) peste care se suflă un gaz activ electrochimic. Moleculele de gaz se adsorb pe suprafața metalului, descompunându-se în atomi, iar atomii adsorbiți participă nemijlocit la reacția de electrod. Deoarece între moleculele gazei gazoase și atomii adsorbiți se stabilește echilibrul, la scrierea echilibrului de electrod, starea adsorbită, intermediară, este omisă. Ca exemplu de electrod gazos, reversibil prin cation, este electrodul de hidrogen, unde se stabilește echilibrul



care poate fi reprezentat:  $Pt, H_2 (g, p_{H_2}) | a_{H^+}$  și al cărui potențial de electrod va fi:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (III.108)$$

Electrodul standard de hidrogen (ESH), al cărui potențial de electrod este zero la orice temperatură, se caracterizează prin  $a_{H^+} = 1$  și  $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ .

Ca exemplu de electrod gazos, reversibil prin anion, poate servi electrodul de clor. Echilibrul ce se stabilește în acest caz este



iar expresia potențialului de electrod va fi

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl} \quad (III.109)$$

### III.3.4. Celule galvanice

Celula galvanică, sau element galvanic, sau pilă galvanică cum mai este denumită, se poate defini ca fiind un ansamblu de doi electrozi, constituiți din același metal sau din metale diferite. Diferența de potențial ce apare între electrodul pozitiv și cel negativ ale celulei galvanice va defini tensiunea acesteia

$$E = e_+ - e_- \quad (\text{III 110})$$

Această diferență de potențial este forța care pune în funcțiune celula galvanică și de aceea reprezintă măsura tendinței de reacție a celor doi electrozi ai sa. După natura reacțiilor ce au loc la electrozi, se disting:

a) Celule galvanice reversibile sau nepolarizabile, în care reacția ce are loc în celulă poate fi inversată, prin creșterea sau scăderea infinitesimală a potențialului peste sau sub valoarea tensiunii electromotoare de echilibru. O astfel de celulă este pila Daniell-Jacobi, care produce un faraday de electricitate, atunci când în soluție trece un mol de echivalenți gram de zinc la anod, iar la catod se depune un mol de echivalenți gram de cupru. Dacă se inversează curentul prin aplicarea unei tensiuni exterioare și se trece aceeași cantitate de electricitate, celula va reveni la starea inițială. Celula Daniell-Jacobi conține doi electrozi reversibili și se reprezintă astfel:



energia electrică producându-se pe baza reacției



Tensiunea acestei celule galvanice este dată de relația

$$E = \left( e_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left( e_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) + \Delta \varphi_d \quad (\text{III 111})$$

în care  $\Delta \varphi_d$  este potențialul de difuzie ce apare între cele două soluții, care la 25°C și la concentrații egale ale  $\text{CuSO}_4$  și  $\text{ZnSO}_4$  este egală aproximativ cu  $0,5 \cdot 10^{-3}$  V, o valoare mică. Dacă pe baza potențialelor standard ale celor doi electrozi, în aceste condiții se poate lua  $E^0 = 1,10$  V.

b) Celule galvanice ireversibile sau polarizabile, în care inversarea polarității electrozilor și trecerea curentului electric nu mai are loc, ceea ce conduce la polarizarea. Un exemplu poate servi pila Volta, reprezentată prin lanțul electrochimic

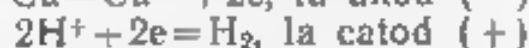


La trecerea unui faraday de electricitate prin pila Volta va trece în soluție un mol de echivalenți de zinc și se va elibera la electro-

dul de cupru un mol de echivalenți de hidrogen, conform reacțiilor:



Dacă se va schimba polaritatea electrozilor și se va trece aceeași cantitate de electricitate în soluție va trece un mol de echivalenți de Cu și se va degaja la electrodul de Zn un mol de echivalenți de  $\text{H}_2$ , conform reacțiilor:



prin inversare curentul în sens invers nu a adus celula la condițiile inițiale.

Un alt criteriu de clasificare a celulelor galvanice l-ar constitui cauza ce creează diferența de potențiali între cei doi electrozi ai celulei din acest punct de vedere existând:

1. Celule galvanice chimice, sunt acele celule galvanice constituite din doi electrozi imersi, de exemplu cea constituită din electrodul de calomel și amalgama sau pila Daniell-Jacobi. În general, în aceste celule galvanice curentul electric se obține pe baza reacției chimice ce are loc. E de menționat că în cazul celulelor galvanice reversibile  $E$  nu se determină din valoarea traversării electrice maxime realizat în reacție ( $W_e = zFE$ ).

2. Celule galvanice redox, care se formează prin imersarea a doi electrozi imersi (de obicei din platină) în soluție ce conține agenți oxidanți și reducători constituind o celulă galvanică reversibilă. Spre exemplu menționăm celula:



Construind o serie de reacții oxidoreductoare, se poate construi un număr mare de celule galvanice redox. Inconvenientul constă în aceea că estimarea  $E$  nu este aproximativă în primul rând, din cauza imposibilității determinării exacte a potențialului de difuzie și în al doilea rând din cauza înlocuirii inevitabile a activității ionilor individuali în ecuația lui Nernst cu activitățile medii sau concentrațiile acestor ioni.

Punțile electrolitice utilizate în celulele galvanice atât pentru a conecta componentii activi și săi cat și pentru a reduce potențialele de difuzie introduc totuși un potențial de joncțiune lichid care valorează însoțită, astfel că în măsurătorile de termodynamică electrochimică ele trebuie evitate. De asemenea punțile electrolitice sunt de nedorit în sistemele de baterii electrice. Din acest motiv la construirea celulelor galvanice se utilizează în general soluții care să suplinească rolul electrolitilor conectori ce trebuie să asigure echilibrul ionic și electric. De obicei acestea sunt soluții de electrolit metalic central (ce realizează celula ce rezultă din ecuația  $E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$ ), cu o membrana de separație lichidă sau solidă.

3 Celule galvanice de concentrație, constau din doi electrozi ai aceluiași metal,  $M$ , care se introduc în soluții ce conțin ioni metalului  $MA$ , de concentrații diferite. Ca exemplu:



unde  $a_1$  și  $a_2$  sunt activitățile ionilor  $Ag^+$  din soluțiile de  $AgNO_3$  și  $a_2 > a_1$ . Valori diferite ale activităților asigură existența diferenței de potențial între cei doi electrozi, ceea ce la închiderea circuitului conduce la apariția curentului electric. Funcționarea acestui element galvanic se bazează pe următoarele procese de electrod:



Este evident că în celula galvanică nu se produce o reacție chimică propriu zisă. Totuși funcționarea celulei galvanice va duce la scăderea activității ionilor de  $Ag^+$  din soluția de  $AgNO_3(a_1)$  și creșterea activității ionilor  $Ag^+$  din soluția de  $AgNO_3(a_2)$ , astfel încât activitățile acestor ioni se vor egaliza. Sursa de energie electrică a acestor celule galvanice o va constitui lucrul maxim realizat la egalizarea izotermă a activităților. Deci acest proces are loc cu absorbție de căldură din mediul exterior, putând spune că sursa de energie electrică a celulei galvanice de concentrație o constituie căldura din mediul exterior. Temperatura a celulei galvanice de concentrație se poate obține pe baza expresiei potențialului de electrod.

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \left( \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 \right) - \left( \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right) \quad (III 112)$$

dar în acest caz:  $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0$  și atunci:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (III 113)$$

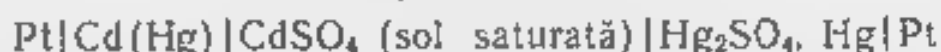
Celulele galvanice de concentrație pot fi obținute din doi electrozi ai aceluiași amalgam, dar de concentrații diferite și o soluție a metalului ce constituie amalgamul, din doi electrozi identici de specie I, a II a sau a III a, imersați în soluții de aceeași compoziție, dar de concentrații diferite, din electrozi gazeși identici, care funcționează la presiuni diferite ale gazelor.

Se deosebesc celule galvanice de concentrație fără transport, adică nu există interfaza a două soluții în celula respectivă, și celule galvanice de concentrație cu transport, când există o astfel de interfață. Celulele galvanice de concentrație oprite din doi electrozi amalgamați, de concentrații diferite ale amalgamurilor, sau din doi electrozi gazeși, presiunile gazelor fiind diferite, conțin o soluție de electrolit și reprezintă celule galvanice de concentrație fără transport sau fără joncțiune lichidă. Putem menționa

următoarea celulă galvanică de concentrație fără transport Pt Zn (a), (Hg) ZnSO<sub>4</sub>|Zn(a<sub>2</sub>), (Hg), Pt, a cărei t e m este,

$$E = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_2}{a} \quad (\text{III 114})$$

Printre celulele galvanice de concentrație fără transport o importanță deosebită o are celula reprezentată sub forma



care stă la baza construirii elementului standard Weston, a căru, t e m este foarte stabilă și prezintă un coeficient mic de temperatură, motiv pentru care se utilizează în calitate de standard în măsurătorile potențiometrice.

O celulă galvanică de concentrație cu transport, sub formă generală, poate fi reprezentată astfel



unde cei doi electrozi de specie I sunt reversibili prin cationii M<sup>z+</sup>

## Lucrarea 1

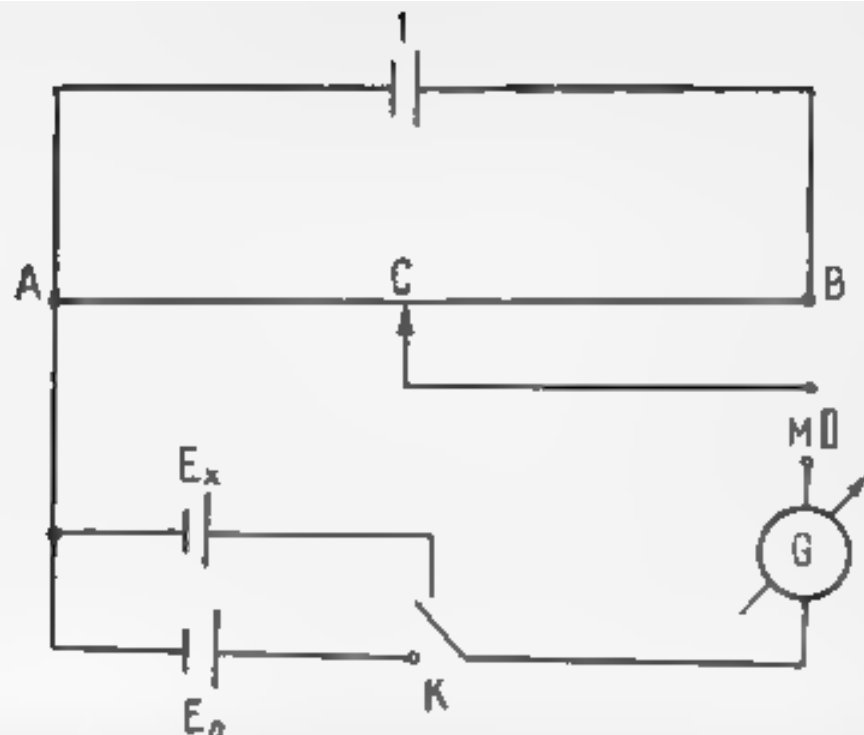
### Determinarea tensiunii electromotoare a unui element galvanic

Tensiunea electromotoare a unui element galvanic este o mărime termodinamică ce caracterizează sistemul electrochimic aflat la echilibru, astfel determinarea sa este necesar să se realizeze în absența curentului electric. Practic aceasta are loc în condițiile în care intensitatea curentului în circuitul elementului galvanic este atât de mică încât nu va deplasa sensibil starea de echilibru.

T e m a unui element galvanic se poate determina direct cu ajutorul unui voltmetru cu rezistență internă foarte mare (10<sup>7</sup>—10<sup>12</sup>Ω). În acest caz se măsoară, de fapt tensiunea la bornele pilei și nu t e m, deoarece pila debitează un curent în timpul determinării. În prezent o largă utilizare au căpătat voltmetrele catodice caracterizate pe o rezistență de intrare foarte mare (10<sup>9</sup>—10<sup>12</sup>Ω). Prin conectarea elementului galvanic la un astfel de voltmetru, prin circuit, vor trece curenți foarte mici care, practic, nu scot sistemul din starea de echilibru.

O altă metodă de determinare a t e m este metoda compensației, când curenții ce pot exista în circuitul elementului galvanic sunt puși în evidență prin sensibilitatea unui instrument de zero (galvanometru). De fapt la momentul compensației, tensiunea exterioară compensează tensiunea elementului galvanic, astfel curentul din circuitul în care se află și elementul galvanic este egal cu zero, conform indicației galvanometrului. Schema de principiu





**Fig III 14** Schema de principiu pentru determinarea t. e. m. prin metoda compensație. *I* — acumulator (sursă de curent continuu) *AB* — fir potențimetric; *G* — galvanometru, *E<sub>n</sub>* — elementul Weston, *E<sub>x</sub>* — elementul de studiat *K* — întrerupător, *C* — contactul mobil, *M* — întrerupătorul Morse

pentru determinarea t. e. m. prin metoda compensației este prezentată în figura III.14.

Dispozitivul de compensație constă dintr-o sursă de curent continuu (acumulatorul *I*), a cărei tensiune poate fi culeasă pe firul potențimetric *AB*, galvanometrul *G* de sensibilitatea  $10^{-6}$ A, elementul Weston *E<sub>n</sub>*, elementul de studiat *E<sub>x</sub>*, întrerupătorul *K*, contactul mobil *C* și întrerupătorul Morse *M*. Acumulatorul *I* este instalat la capetele firului *AB*. Cu ajutorul întrerupătorului Morse *M*, de pe firul potențimetric *AB* se poate culege o tensiune cuprinsă între zero și tensiunea acumulatorului *E<sub>n</sub>*, prin intermediul contactului mobil *C*. Tensiunea acumulatorului este opusă t. e. m. a elementului galvanic conectat la dispozitivul de compensație, deoarece conectarea atât a acumulatorului, cât și a elementului se realizează la aceeași polaritate. Deplasând contactul *C* de-a lungul firului *AB*, prin apăsarea întrerupătorului Morse *M*, se poate găsi o astfel de poziție, la care căderea de tensiune a acumulatorului pe porțiunea *AC* să fie egală cu t. e. m. a elementului de studiat. Pentru a stabili exact punctul de compensare, este necesară deplasarea contactului la dreapta și la stânga cu 1 mm față de punctul de compensație aflat. Prin aceasta, acul galvanometrului trebuie să devieze de la poziția zero cu aceeași valoare (aproximativ 1-3 diviziuni) într-o parte și cealaltă. În momentul compensării, galvanometrul arată absența curentului electric, iar t. e. m. a elementului va fi:

$$E_x = E_{ac} \frac{AC_x}{AB} \quad (III.115)$$

unde  $AC_x$  este lungimea firului potențimetric pe care căderea de tensiune a acumulatorului este egală cu t. e. m. a elementului galvanic. Pe baza ecuației (III.115) nu se poate nemijocul calcula valoarea  $E_x$ , deoarece nu se cunoaște  $E_{ac}$ . Din acest motiv, în rețea se va conecta, în locul elementului galvanic de studiat, elementul normal Weston  $E_n$ , a cărui t. e. m. este cunoscută. Prin compensarea t. e. m. a elementului Weston, se obține

$$E_x = E_{ac} \frac{AC_n}{AB} \quad (III.116)$$

în care  $AC_n$  este segmentul firului potențimetric, pe care căderea de tensiune a acumulatorului este egală cu t. e. m. a elementului Weston. Raportând relația (III.115) la (III.116), se obține t. e. m. a elementului de studiat:

$$E_x = E_n \frac{AC_x}{AC_n} \quad (III.117)$$

unde  $E_n/AC_n$  reprezintă valoarea diviziunii firului potențimetric. Modificarea tensiunii acumulatorului influențează valoarea diviziunii, de aceea în timpul determinărilor este necesar ca ea periodic să se verifice.

Pentru măsurarea t. e. m. a elementelor galvanice, după cum s-a arătat anterior, în schema de compensație se utilizează, în calitate de etalon, de regulă, elementul Weston. Unul din electrozii elementului Weston este constituit din amalgam de cadmu (12,5% Cd), care se află în contact cu o soluție apoasă saturată de  $CdSO_4$ , în calitate de electrolit. Al doilea electrod este format din mercur și sulfat de mercur(I) solid în soluție de sulfat de cadmu, conform figurii III.15.

Reprezentarea convențională a elementului Weston este următoarea:

(-)Cd(12,5%),  $(Hg_1 | 3CdSO_4 \cdot 8H_2O \text{ (saturată)} | Hg_2SO_4(s) | Hg(-))$   
T. e. m. a acestui clement este de o reproducibilitate foarte bună și caracterizată de un coeficient de temperatură mic, ceea ce permite utilizarea elementului Weston în calitate de standard în măsurătorile potențimetrice. Reacția care are loc în elementul Weston poate fi scrisă sub formă:



iar t. e. m. se poate calcula cu relația:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg}^2 a_{SO_4^{2-}} a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd} a_{Hg_2SO_4}}$$

Considerând activitățile fazelor solide constante și egale cu unitatea, t. e. m. a elementului Weston devine:

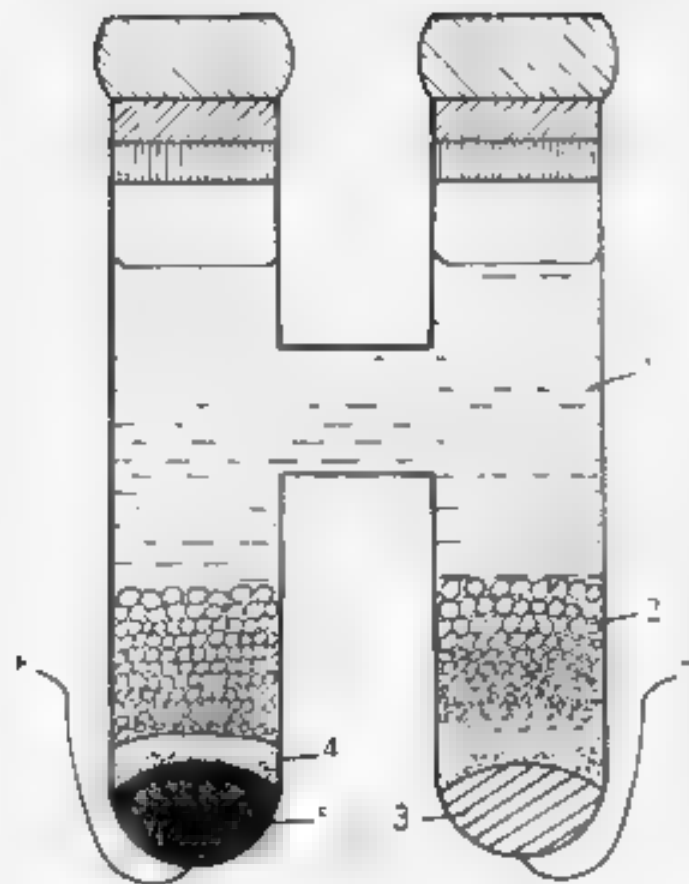


Fig. III.15 Elementul Weston 1 — soluție de  $\text{CdSO}_4$ , 2 — cristale de  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ , 3 — amalgam de cadmiu, 4 — cristale de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , 5 — mercur

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CdSO}_4} \quad (\text{III.118})$$

La  $20^\circ\text{C}$  t e m a elementului Weston este egală cu 1,01864 V. În intervalul  $0-40^\circ\text{C}$ , dependența t e m a elementului Weston de temperatură este dată de expresia

$$E = E_{20} - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 10^{-8}(t - 20)^3 \quad (\text{III.119})$$

unde  $t$  — temperatura elementului,  $^\circ\text{C}$ ,  $E_{20}$  — t e m la  $20^\circ\text{C}$

La determinarea t e m este necesar să se respecte următoarele: a) conectarea circuitului prin intermediul întrerupătorului Morse trebuie să fie de scurtă durată, deoarece funcționarea mai îndelungată conduce la modificarea t e m ca urmare a încălzirii echilibrului electrochimic; funcționarea îndelungată a elementului Weston poate cauza distrugerea sa; b) clemele electrozilor să nu vină în contact cu soluțiile; c) să se verifice după câteva determinări de t e m ale elementului galvanic de studiat constanța t e m a acumulatorului cu elementul Weston. Modificarea indicatilor prin verificarea acumulatorului dovedește prezența unui contact necorespunzător.

Înainte de punerea în funcțiune a dispozitivului de compensa-

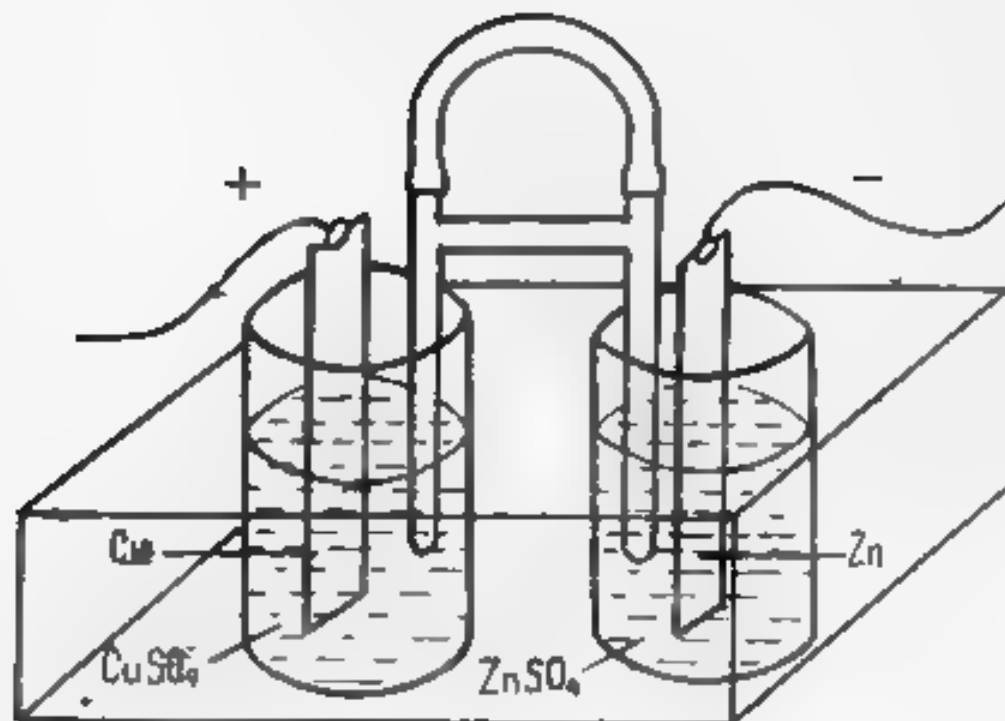


Fig. III.16. Pila Daniell-Jacobi

ție, trebuie verificate polaritatea și conectarea corectă a elementului galvanic în studiu și contactele acumulatorului. De urmărit ca în puntea electrolitică să nu fie bule de aer, deoarece prin aceasta se va încălca contactul dintre soluții.

Ca aplicație practică a determinării  $t_e$  și  $m$  se va utiliza pila Daniell-Jacobi, menționată anterior. Această pilă galvanică este constituită dintr-o plăcuță de cupru, imersată într-o soluție de sulfat de cupru(II), și o plăcuță de zinc, imersată într-o soluție de sulfat de zinc. Unirea celor două soluții de electroliti se realizează prin intermediul unei punți electrolitice (figura III.16), pentru evitarea potențialului de difuzie. Plăcuța de cupru, înainte de a fi imersată în soluție, se curăță cu șmirghel, se spală cu apă distilată și se acoperă electrolitic cu cupru, electrodul de zinc se amalgamează prin imersarea sa câteva secunde în soluție de nitrat de mercur(I), se pune pe ea o picătură de mercur și se șterge cu hârtie de filtru până la acoperirea uniformă a suprafeței electrozoului cu amalgam de zinc. Prin aceasta potențialul nu se modifică, deoarece prin prezența simultană a două metale potențialul este determinat de valoarea potențialului metalului mai puțin nobil (în cazul dat de zinc). Într-un pahar se toarnă soluție de sulfat de cupru(II), iar în altul, soluție de sulfat de zinc, astfel încât jumătate din suprafața electrozilor să fie imersată în lichid, după introducerea electrozilor se fixează puntea electrolitică. Se obține elementul galvanic, care se conectează la dispozitivul de măsurare, adică la voltmetrul cu rezistență internă mare, obținându-se direct  $t_e$  și  $m$ , sau la dispozitivul de compensație prezentat anterior. Se va determina  $t_e$  și  $m$  a elementului Daniell-Jacobi la diferite concentrații

a e soluțiilor. Datele obținute se vor trece într-un tabel de forma:

$c_{\text{CuSO}_4}$ mol/kg	$c_{\text{ZnSO}_4}$ mol/kg	$AC_R$	$AC_X$	$E_{\text{comp}}$	$F_{\text{dir}}$	$E_{\text{Nernst}}$	Erori de măsurare
0,005	0,005						
0,01	0,01						
0,05	0,05						
0,005	0,05						

Datele obținute se vor compara cu valorile calculate conform ecuației lui Nernst, știind că pentru elementul dat

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{m_{\text{Zn}^{2+}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (\text{III.120})$$

unde cu  $m_i$  am notat molaritățile, iar cu  $\gamma_i$  factorii molali de activitate. Deoarece pentru electroliți simetrici, factorii de activitate ai ionilor individuali se pot lua egali cu factorii de activitate medii a electrolitului din care provine ionul și care se găsesc pentru o serie de electroliți tabelati (tabelul III.3), pe baza măsurătorilor lui  $E$  la valori  $m_{\text{Cu}^{2+}} = m_{\text{Zn}^{2+}}$ , se poate calcula  $E^0$  cu relația

$$E^0 = E - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4)}{\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)} \quad (\text{III.121})$$

Determinările se efectuează la 25°C (instalația de lucru se termoregulează), iar pentru  $t$  e m standard se va întocmi tabelul

$c_{\text{ZnSO}_4}$ mol/kg	$c_{\text{CuSO}_4}$ mol/kg	$\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$	$\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4)$	$E$ , V	$E^0_{\text{exp}}$
-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	------------	--------------------

Valoarea medie  $E^0_{\text{exp}}$  se compară cu valorile tabelate  $E^0_{\text{tab}}$ . Efectuând măsurătorile  $t$  e m,  $E$ , în soluții de diferite concentrații și calculând  $E^0$  conform relației (III.121), se poate estima eroarea introdusă în calculul lui  $E^0$  datorită prezenței totuși a unui poten-

țial de difuzie dat de diferența de concentrație în elementul galvanic constituit

Pentru măsurarea potențialului de electrod a electrozilor de cupru și zinc se utilizează electrodul standard de calomel (ESC), constituindu-se următoarele lanțuri electrochimice



Tabela 11/3. Factorii de activitate medii ai ionilor în soluțiile de  $\text{CuSO}_4$  și  $\text{ZnSO}_4$ .

$c$ mol/kg	$\gamma_{\text{CuSO}_4}$	$\gamma_{\text{ZnSO}_4}$
0.00	0.74	0.70
0.005	0.53	0.48
0.01	0.41	0.39
0.05	0.20	0.20
0.1	0.16	0.15

T. e. m. a primului lanț electrochimic este foarte mică, de aceea pentru măsurarea exactă a sa este necesar să se conecteze în serie elementul Weston. Astfel, se măsoară t. e. m. globală, din care scăzând t. e. m. a elementului Weston, se obține valoarea t. e. m.  $E_1$ , din care se calculează potențialul de electrod.

$$E_1 = e_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - e_{\text{cal}} \Rightarrow e_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_1 + e_{\text{cal}}$$

Pentru al doilea lanț electrochimic, t. e. m.  $E_2$  este suficient de mare și conectarea elementului Weston nu mai este necesară. În acest caz vom avea

$$E_2 = e_{\text{cal}} - e_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \Rightarrow e_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = e_{\text{cal}} - E_2$$

Putem concludiona că în lucrarea dată se vor urmări:

a) determinarea t. e. m. a elementului Daniell-Iacob la diferite concentrații (activități) ale electroliților;

b) determinarea t. e. m. standard a elementului Daniell-Iacob și influența difuziei asupra valorii acestuia;

c) determinarea potențialelor de electrod ale electrozilor de cupru și zinc, luând ca electrod de referință electrodul de calomel;

d) compararea diferențelor potențialelor de electrod pentru concentrațiile corespunzătoare ale electrolitilor, cu valorile calculate pentru t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi,

e) estimarea erorii determinărilor

Datele obținute se trec în tabelul:

Elementul	$c_{\text{electr}}^*$ mol/kg	$E_{\text{dir}}$	$AC_{\pi}$	$AC_x$	$E_{\text{comp}}$	$t_{\text{cal}}$	$t_{\text{eaj}}$	Eroare de măsurare
I	0,005 0,05							
II	0,005 0,05							

## Lucrarea 2

Determinarea dependenței de temperatură a t.e.m.  
a celulei galvanice și calcularea funcțiilor  
termodinamice ale reacției ce are loc în celulă

În lucrarea de față se constituie un element galvanic a cărui t. e. m. se determină la diferite temperaturi, se calculează coeficientul de temperatură al elementului galvanic precum și funcțiile termodinamice ce caracterizează reacția chimică care are loc în elementul galvanic constituit.

Se va construi elementul galvanic în componența cărui va fi electrozul de clorură de argint, cuplat cu un electrod de zinc. Electrozul de clorură de argint poate fi obținut prin sudarea unui fir de argint cu o plăcuță de argint de 2 : 3 mm X 30 mm, pe care se depune AgCl pe cale termică sau electrochimică. Firul de argint se introduce într-un tub de sticlă care se sudează. AgCl se dizolvă în soluție concentrată de KCl, de aceea la pregătirea electrodului de clorură de argint este necesar să se satureze soluția de KCl cu AgCl.

Pentru pregătirea electrodului de zinc, se ia o bară de zinc care se fixează într-o ramă de teflon prevăzută la partea superioară cu un loraș sub formă de meș șlitat iar în partea inferioară baraiese din ramă de teflon cu 2-3 cm, astfel încât suprafața liberă a barei de zinc să fie de 1-2 cm<sup>2</sup>. Această se curăță cu şmirghel, se spală cu alcool și apă bidistilată, după care, timp de 5-10 secunde se imersează în soluție de Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Suprafața de zinc se amalgamează uniform cu picăturile de mercur care se obțin, cu

ajutorul unei plăcuțe de sticlă cu asperități. Presiunea de vapori a mercurului deasupra amalgamului saturat de zinc este foarte scăzută, de aceea amalgamarea electrodului de zinc nu necesită măsuri speciale de protecție. Întrucât are loc formarea unei soluții saturate de zinc în mercur, activitatea termodinamică a zincului în amalgam nu diferă de activitatea zincului metalic.

Electrozii astfel pregătiți se introduc într-o celulă adecvată, în care se toarnă o soluție de  $ZnCl_2$  de concentrație 0,01 m (sau pe care o va indica cadrul didactic) până la imersarea completă a suprafețelor metalice. Celula se introduce în termostaț. Înainte de începerea determinărilor, prin soluție se trece timp de 15—20 min un gaz inert. Se determină t e m. a elementului galvanic constituit la diferite temperaturi, care diferă între ele cu 5—7°C în intervalul de 20—50°C. Termostatarea se realizează menținând celula în termostaț, la temperatura stabilită, 25—30 de min înainte de a începe determinările. Apoi se măsoară t e m., așa cum este descris în lucrarea 1, de câteva ori la intervale de 5—6 min. Precizia de măsurare a t e m. va trebui să fie de +0,1 mV. Se vor determina t e m. la, cel puțin, patru temperaturi din domeniul 20—50°C. Pe baza datelor obținute se construiește graficul dependenței t e m. de temperatură, pe baza căruia se va calcula coeficientul de temperatură al elementului galvanic studiat. Se vor calcula funcțiile termodinamice pentru reacția ce are loc în element,  $Zn + 2AgCl \rightleftharpoons 2Ag + ZnCl_2$  pe baza relațiilor,

$$\Delta G = -2FE \quad (III.122)$$

$$\Delta H = -2F \left( E + T \frac{dE}{dT} \right) \quad (III.123)$$

$$\Delta S = 2F \frac{dE}{dT} \quad (III.124)$$

Rezultatele obținute se vor trece în tabelul

Nr del	t, °C	T, K	E, V	$\Delta G$ kJ	$\Delta E/\Delta T$ , V/K	$\Delta H$ , kJ	$\Delta S$ , J/K
-----------	----------	---------	---------	------------------	------------------------------	--------------------	---------------------

### Lucrarea 3

#### Determinarea factorului de activitate prin măsurători de t e m.

Factorul de activitate mediu al unui electrolit în soluție se definește ca raportul dintre activitatea medie  $a_{\pm}$  a electrolitului și concentrația medie  $a_{sa}$ , aceste mărimi fiind specifice soluțiilor de



electrozi. Având în vedere că în practică cel mai des se utilizează exprimarea concentrației în molalitate ( $m$ ), atunci factorul mediu molal se va defini prin relația

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (\text{III } 125)$$

Una din metodele de determinare a factorului de activitate, destul de precisă, este cea prin măsurători de t. e. m. Pentru aceasta se realizează un element galvanic de concentrație fără transport (deci va fi neglijabil potențialul de difuzie)

În lucrarea de față vom descrie modul de determinare a factorului de activitate mediu al acidului clorhidric în soluție apoasă. În acest scop se va utiliza elementul galvanic constituit din electrozodul de hidrogen, electrozodul de clorură de argint, a cărui reprezentare convențională este următoarea



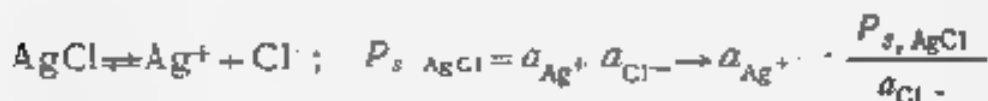
în care are loc reacția:  $\text{H}_2 + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{HCl} + 2\text{Ag}$

Pentru stabilirea expresiei t. e. m. a acestui element, vom scrie procesele reversibile de la cei doi electrozi și expresiile potențialelor de electrod, respectând Convenția Europeană în definirea potențialului de electrod și a t. e. m.:

$$\begin{aligned} 2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons 2\text{Ag}, & \varepsilon_2 &= \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ag}^+}^2 \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons \text{H}_2, & \varepsilon_1 &= \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 \end{aligned} \quad (\text{III } 126)$$

iar t. e. m.

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{H}^+}}$$



și, ținând cont că potențialul standard al electrodului de hidrogen este zero, atunci:

$$E = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{s, AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{III } 127)$$

știind că:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{s, AgCl}} = E^0 \quad \text{și} \quad a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}}$$

care se poate exprima în funcție de activitatea medie a acidului în soluție

$$a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2 (\text{HCl})$$

$$a_{\pm(\text{HCl})} = \gamma_{\pm(\text{HCl})} m_{\pm(\text{HCl})}$$

unde

$$m_{\pm(\text{HCl})} = (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{H}^+})^{1/2}$$

Dacă vom considera molalitatea soluției  $m$ , iar disocierea HCl ca fiind totală, atunci se obține că:  $m_{\pm(\text{HCl})} = m$ , încât expresia (I) e  $m$  a elementului galvanic considerat va fi

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm(\text{HCl})}^2 \quad (\text{III.128})$$

relație din care se obține expresia de calcul al lui  $\gamma_{\pm(\text{HCl})}$ :

$$\ln \gamma_{\pm(\text{HCl})} = \frac{F}{2RT} \left[ E^0 - E - \frac{2RT}{F} \ln m \right] \quad (\text{III.129})$$

S-a considerat presiunea  $\text{H}_2$  ca fiind de 1 atm, în caz contrar trebuie să se țină cont de acest lucru, deoarece

$$e = e_{\text{H}^+/\text{H}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}} \quad (\text{III.130})$$

Pentru a obține  $E^0$ , expresia (III.128) se scrie sub forma

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{III.131})$$

astfel încât partea stângă a relației (III.131) se poate calcula din măsurătorile experimentale, efectuând determinări ale  $E$  și  $m$  la diferite concentrații ale HCl, în timp ce partea dreaptă a relației, când  $m \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  și  $\ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0$ , trece la  $E^0$ . De aceea se trasează

graficul dependenței  $E + \frac{2RT}{F} \ln m$  de  $\sqrt{m}$  și prin extrapolare la

$\sqrt{m} = 0$  se determină  $E^0$ . Folosirea lui  $\sqrt{m}$  ca argument se bazează pe utilizarea legii limită Debye-Huckel, care este aplicabilă soluțiilor suficient de diluate, în care:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} \quad (\text{III.132})$$

iar  $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ , astfel încât putem scrie

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{1}{2,303} \ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{am}$$

unde  $am = I$ ,  $a$  fiind constant,  $\ln \gamma_{\pm} = \text{const} \sqrt{m}$ . Înlocuind în relația (III.131), se obține expresia care ne permite să determinăm valoarea lui  $E^0$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \text{const} \sqrt{m} \quad (\text{III.133})$$

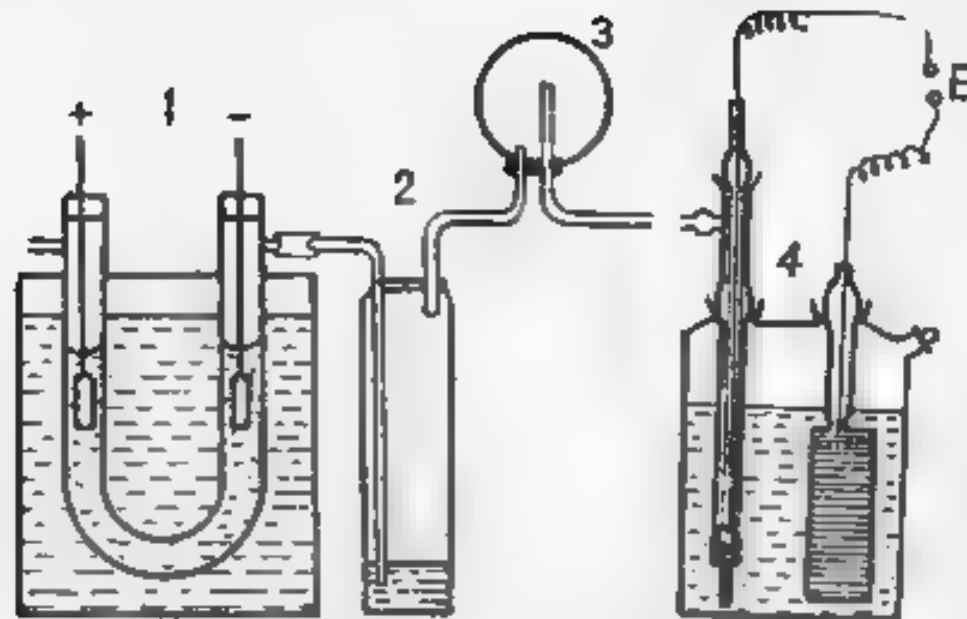


Fig. III 17. Instalație pentru determinarea factorului de activitate  $f$  — electrolizor pentru obținerea hidrogenului, 2 — vas cu apă, 3 — vas lampon, 4 — celulă pentru măsurarea t. e. m.

prin extrapolarea linară a dependenței de mai sus.

Măsurarea t. e. m. se efectuează așa cum este prezentat în lucrarea 1, cu precizia determinării nu mai mică de  $\pm 0.05$  mV. Se vor utiliza un termostaț ce permite menținerea temperaturii cu o precizie de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , electrolizor sau generator de hidrogen, electrodul de hidrogen și electrodul de clorură de argint, soluție diluată de HCl. Electrodul de clorură de argint se pregătește așa cum este descris în lucrarea 2.

Se va lucra cu soluție de HCl—0.1 m, care se diluează până la  $5 \cdot 10^{-4}$  m. Concentrația soluției inițiale se va stabili prin titrare. Schema instalației utilizate este prezentată în figura III 17.

Soluția de HCl, al cărui factor de activitate dorim să-l determinăm, se introduce într-un vas de diametru egal cu 40 mm și înălțimea de 60 mm, în care se plasează electrozii: cel de hidrogen și, respectiv, cel de clorură de argint, prin intermediul a două orificii șlifate. Soluția de cercetat trebuie să ocupe mai puțin de jumătate din suprafața plăcii electrodului de hidrogen. Hidrogenul se obține într-o instalație specială, prezentată, de asemenea, în figura III 17. Înaintea determinărilor, se sulfă, cel puțin 30 min, hidrogen prin tot sistemul. Se fac determinări ale t. e. m. în soluție de HCl de diferite concentrații începând cu soluția cea mai diluată. La cadrul fiecărei determinări, se admite timp de 10 min hidrogen și se măsoară t. e. m. Dacă rezultatele măsurătorilor nu concordă, se continuă măsurătorile până când două măsurători succesive nu se vor deosebi cu 0.02—0.03 mV. Apoi se scoate vasul din instalație, se îndepărtează soluția analizată de acid clorhidric, se clătește cu soluția ce urmează să se analizeze (mai concentrată), după care se completează cu cantitatea necesară pentru deter-

minări și din nou se repetă experimentul. Rezultatul măsurătorilor se vor trece într-un tabel de forma:

Nr det	$m_{\text{HCl}}$ mol/kg solv	$E$ , V	$V \pm m_{\text{Cl}}$	$E^\circ$ V
-----------	---------------------------------	------------	-----------------------	----------------

### III 3 5. Titrarea potențiometrică

Se poate urmări potențiometric concentrația unui anumit component al soluției (încărcat sau neîncărcat electric), dacă se alege un electrod, al cărui potențial se deținește prin reacția care include acest component. Prin efectuarea titrării componentului analizat, se determină punctul final de titrare prin saltul brusc al potențialului de electrod în punctul de echivalență. Astfel, folosind un electrod al cărui potențial depinde de pH-ul soluției, se poate efectua titrarea potențiometrică a acidului sau bazei după metoda de neutralizare. Electrozi inerti se folosesc pentru titrarea sistemelor oxido-reducătoare reversibile (titrare potențiometrică oxido-reducătoare). Pe scară largă se utilizează de asemenea titrarea potențiometrică prin metoda precipitării sau formării de complexe. În acest caz electrodul de lucru (indicator) trebuie să fie reversibil față de componentul din soluție (cel mai frecvent față de  $\text{ion}$ ), care în procesul de titrare formează precipitat sau complex.

Dependența potențialului electrodului indicator e măsurat față de un electrod de referință, de volumul de titrant adăugat, reprezintă curba integrală de titrare. Curba diferențială de titrare, care permite să se determine mai exact punctul de echivalență, se obține construind dependența dintre  $\Delta E/\Delta V$  (modificarea potențialului  $\Delta E$  modificarea volumului de titrant adăugat  $\Delta V$ ) și cantitatea de titrant adăugată, care se măsoară în apropierea punctului de echivalență (p.e.) pentru creșterea exactității. Curbele tipice de titrare integrală (a) și diferențială (b), obținute ca rezultat al neutralizării unui acid tare cu o bază tare, sunt prezentate în figura III 18.

De obicei titrarea potențiometrică în principiu nu necesită cunoașterea potențialului de electrod (sau a t.e.m. a elementului), sunt multe procedee de determinare a p.e. De exemplu se imersează în soluție doi electrozi din același metal, reversibili față de un anumit component, dar se folosește o astfel de construcție a celulei (sau electrodului) și procedeu de titrare, pentru ca la unul din electrozi stabilirea nou concentrații a substanței de titrare după introducerea unei porții de titrant, să aibă loc cu o întârziere sensibilă. Prin aceasta, potențialul unuia din electrozi scade sau

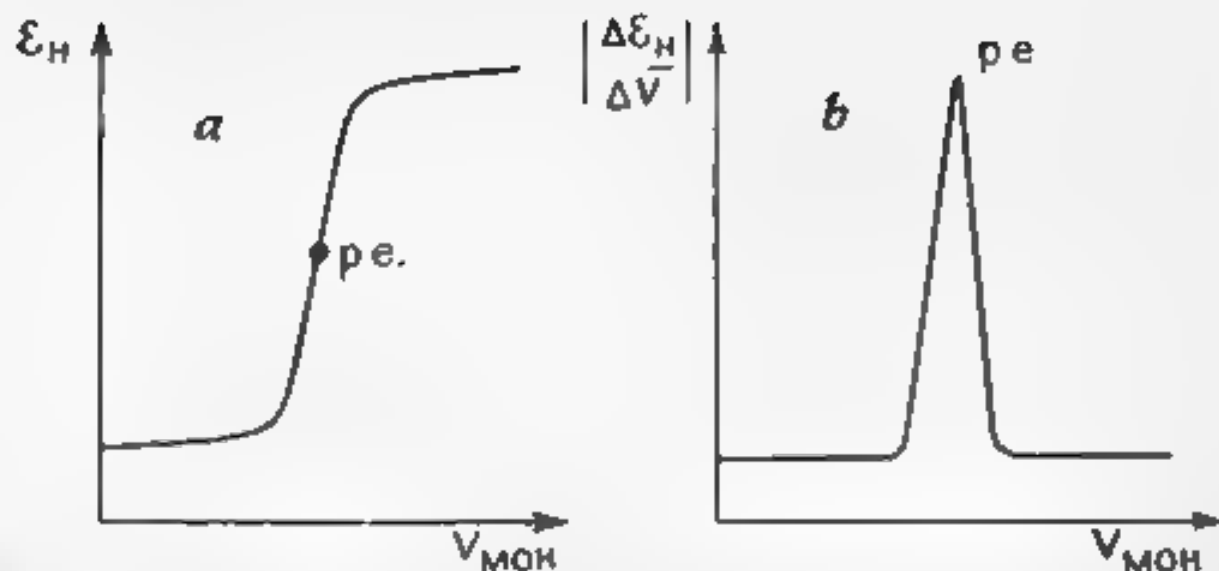


Fig. 111.16. Curbele tipice de titrare potențimetrică a unui acid tare cu o bază tare: *a* — curba integrală, *b* — curba diferențială,  $\varepsilon_H$  — potențialul, electrozului indicator,  $V_{MOH}$  — volumul de bază adăugată, *p.e.* — punct de echivalență

depozește potențialul electrodului indicator, iar diferența potențialelor celor doi electrozi atinge valoarea maximă în punctul de echivalență. În așa-numita titrare bimetalică se folosesc doi electrozi din materiale diferite, alese astfel ca potențialul unuia din electrozi să fie determinat de substanța de analizat, iar potențialul celuilalt să nu depindă sau să depindă foarte puțin de concentrația substanței de titrat, a titrantului și a produșilor interacțiunii lor. În caz ideal, ultimul electrod îndeplinește funcția de electrod de referință și se obține curba obișnuită de titrare. Dacă potențialul electrodului ajutător totuși se modifică puțin în timpul titrării, se obține curba diferențială de titrare, deși cu un maxim mai puțin pronunțat, dar care permite să se determine *p.e.* cu suficientă precizie.

Expresile analitice pentru curbele de titrare le vom analiza pe exemplul titrării oxido-bazice și oxido-reducătoare. Să admitem că în soluția unui acid tare de volum  $V$ , ce conține  $a$  moli  $HA$ , s-au adăugat  $x$  moli de bază tare,  $MOH$ . Pentru simplitate să considerăm că modificarea volumului la adăugarea bazei este neglijabilă. Fie  $y$  cantitatea ionilor  $H^+$  și  $HO^-$  care reacționează. Atunci:

$$c_{H^+} = (a - y)/V; \quad c_{HO^-} = (x - y)/V \quad \text{și} \quad K_w = c_{H^+} \cdot c_{HO^-} = [(a - y)(x - y)]/V^2$$

Rezolvând ecuația de gradul doi în raport cu  $y$ , se poate exprima  $c_{H^+}$  din soluție în funcție de  $x$ :

$$c_{H^+} = \left[ a - x + \sqrt{(a - x)^2 + 4K_w V^2} \right] / 2V \quad (111.134)$$

Introducând această expresie în relația potențialului electrodului

indicator a  $H^+$  (înlocuind activitatea cu concentrația), obținem:

$$e = e^0 - \frac{RT}{F} \ln(2V) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a-x}{(a-x)^2 + 4K_w V^2} \quad (III.135)$$

de unde

$$\frac{de}{dx} = - \frac{RT}{F} \frac{1}{V(a-x)^2 + 4K_w V^2} \quad (III.136)$$

Se observă că  $de/dx$  este maximă la  $x = a$ , adică în p.e. În cazul unui acid slab

$$c_{H^+} = K_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (III.137)$$

în care  $K_a$  = constanta de disociere a acidului;  $c_{HA}$  — concentrația acidului nedisociat;  $c_{A^-}$  — concentrația anionului. Dacă  $K_a$  este mică, atunci la titrarea acidului slab cu o bază tare, în primă aproximare se poate neglija concentrația anionilor proveniți de la disocierea proprie a acidului încât, păstrând notațiile de mai sus, se poate scrie:

$$c_{H^+} = K_a \frac{a-x}{x} \quad (III.138)$$

Ecuatia aproximativă a curbei de titrare va fi de forma:

$$e = e^0 + \frac{RT}{F} \ln K_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{a-x}{x} \quad (III.139)$$

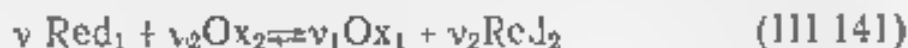
de unde:

$$\frac{de}{dx} \cong - \frac{RT}{F} \frac{a}{(a-x)x} \quad (III.140)$$

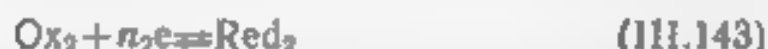
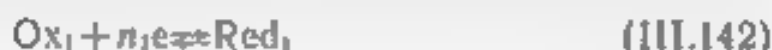
relația din care rezultă că și în acest caz în punctul de echivalență are loc o modificare pronunțată a potențialului  $e$ . În condițiile reale hidroliza sării  $MA$ , care se formează la neutralizarea acidului slab, conduce la o modificare mai lentă a potențialului de  $x$  în apropierea punctului de echivalență, în comparație cu dependența exprimată de relația (III.139), saltul de potențial în punctul de echivalență fiind cu atât mai mic cu cât este mai mare  $pK_a$ . La valoarea  $pK_a > 8$ , punctul de neutralizare devine practic determinat.

Exactitatea determinării punctului de echivalență depinde în mare măsură de concentrația soluțiilor titrate și a titrantului, de asemenea de modificarea concentrației datorată creșterii volumului amestecului în timpul titrării.

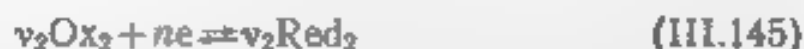
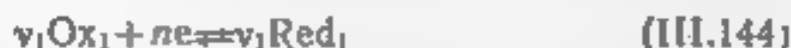
În cazul titrării redox, notând forma reducătoare cu  $Red$ , iar cea oxidantă cu  $Ox$ , îi corespunde reacția redox



însoțită de transferul de electroni prin intermediul electrodului inert, conform celor două reacții reversibile de la electrozi



Evident trebuie respectată egalitatea:  $v_1 n_1 = v_2 n_2 = n$ , unde  $n$  (sau de multe ori notat cu  $z$ ), reprezintă numărul de electroni implicați în reacția redox (III.141) ce are loc, procesele la cei doi electrozi scriindu-se sub forma:



Atunci când într-un sistem se găsesc cantități echivalente de  $\text{Ox}_1$  și  $\text{Red}_2$ , potențialele ce corespund reacțiilor (III.144) și (III.145) vor fi egale. Astfel, folosind concentrațiile în locul activităților, putem scrie:

$$E = E_{01} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}_1}^0}{c_{\text{Red}_1}^0} = E_{02} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}_2}^0}{c_{\text{Red}_2}^0} \quad (\text{III.146})$$

Indicele 0 subscris arată că în ecuație în general se folosește potențialul standard al reacției de electrod oxido-reducătoare date, față de un electrod de referință ales (numai în scala ESH,  $E_0 = E^0$ )

Dacă considerăm că inițial avem:

$$[\text{Ox}_1] + [\text{Red}_1] = v_1 c$$

și

$$[\text{Ox}_2] + [\text{Red}_2] = v_2 c$$

iar

$$[\text{Ox}_1]_f = v_1 x \quad \text{și} \quad [\text{Red}_2] = v_2 x$$

va rezulta:

$$[\text{Red}_1] = v_1 c - v_1 x \quad \text{și} \quad [\text{Ox}_2] = v_2 c - v_2 x$$

Conform reacției (II.141), la punctul de echivalență

$$v_2 [\text{Ox}_1] = v_1 [\text{Red}_2]$$

și

$$v_1 [\text{Ox}_2] = v_2 [\text{Red}_1]$$

Prin urmare, rezultă că

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} = \frac{x}{c-x} \quad (\text{III.147})$$

Pe baza expresiei (III.146), pentru p. e., folosind relația (III.147), se obține

$$\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox_1}^{v_1} c_{Red_2}^{v_2}}{c_{Red_1}^{v_1} c_{Ox_2}^{v_2}}$$

sau

$$\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} = (v_1 + v_2) \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox_1}}{c_{Red_1}} \quad (III.148)$$

astfel încât relația (III.146) devine:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{01} + v_1 \frac{(\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01})}{v_1 + v_2} = \frac{v_2 \varepsilon_{01} + v_1 \varepsilon_{02}}{v_1 + v_2} \quad (III.149)$$

Această ultimă relație ne permite să calculăm potențialul standard în punctul de echivalență

Dacă într-un volum  $V$  de soluție ce conține  $a$  mol.  $Red_1$  se adaugă  $x$  mol. de oxidant tare ( $\varepsilon_{02} \gg \varepsilon_{01}$ ), atunci, practic, tot  $Ox_2$  trece în  $Red_2$ , iar concentrația  $Red_1$  scade cu  $\frac{v_1 x}{v_2 V}$  și va deveni:

$\frac{a}{V} - \left[ \frac{v_1 x}{v_2 V} \right]$ ,  $Ox_1$  fiind  $\frac{v_1 x}{v_2 V}$ , încât expresia potențialului de echivalență devine:

$$\begin{aligned} \varepsilon_e &= \varepsilon_{01} + \frac{v_1 RT}{nF} \ln \frac{Ox_1}{Red_1} = \varepsilon_{01} + \frac{v_1 RT}{nF} \ln \frac{\frac{v_1 x}{v_2 V}}{\frac{a}{V} - \frac{v_1 x}{v_2 V}} \\ &= \varepsilon_{01} + \frac{v_1 RT}{nF} \ln \frac{v_1 x}{av_2 - v_1 x} \quad (III.150) \end{aligned}$$

ceea ce arată că în punctul de echivalență la  $v_1 x = av_2$  se modifică brusc  $\varepsilon$ , ceea ce este redat în figura III.19

Se constată o creștere bruscă a lui  $\varepsilon$  în funcție de  $x$  (evident că  $V = \text{const } x$ ), care urmează unui domeniu în care  $\varepsilon$  se modifică lent; celei mai mici valori ale lui  $d\varepsilon/dx$ , cum rezultă din valoarea

celeia de-a doua derivate  $d^2\varepsilon/dx^2$ , îi corespunde valoarea  $x = \frac{v_2 a}{2v_1}$ ; ceea ce înseamnă că s-a titrat jumătate din cantitatea lui  $Red_1$ .

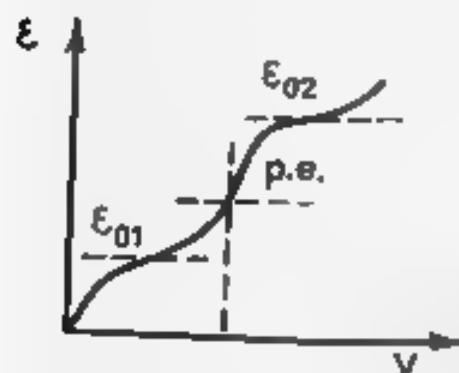


Fig. III.19. Curba tipică de titrare redox a unui reducător tare cu un oxidant tare:  $V$  — volumul de titrant adăugat,  $\varepsilon_{01}$  și  $\varepsilon_{02}$  — potențialele standard ale titratului și, respectiv, titrantului



Acestei valori, cum rezulta din ecuația (III 150), îi corespunde  $\epsilon = \epsilon^\circ$ . Prin urmare, în punctul de inflexiune al curbei de titrare se poate estima aproximativ valoarea potențialului standard al sistemului redox. O estimare exactă necesită cunoașterea factorilor de activitate. Porțiunea curbei de titrare  $\epsilon = f(x)$ , după punctul de echivalență, corespunde excesului de oxidant  $Ox_2$  și poate fi considerată ca fiind curba titrării inverse, adică a  $Ox_2$  cu reducătorul tare  $Red_1$ .

Din figura III 19 rezultă clar că saltul de potențial în punctul de echivalență este cu atât mai pronunțat cu cât este mai mare diferența potențialelor standard ale sistemelor de titrat și ale titrantului,  $\epsilon_{Ox_2} - \epsilon_{Red_1}$ , și cum a dovedit și practica, această diferență trebuie să fie de minim 0,20—0,35 V.

În titrarea redox deseori este necesar să se ia măsuri care să împiedice oxidarea reducătorului cu oxigenul din aer. În astfel de condiții, titrarea se conduce în atmosferă de gaz inert, îndepărtând oxigenul. În afară de aceasta trebuie luat în considerare că procesele de oxidare și reducere deseori au loc cu participarea ionilor  $H^+$  și  $HO^-$ . Dacă aceasta are loc în sistemul analizat, atunci este necesară menținerea pH-ului constant în timpul titrării, ceea ce se realizează prin conducerea titrării utilizând un fond electrolitic puternic acid sau puternic bazic sau în amestecuri tampon.

Curbele titrării potențimetrice pot fi utilizate pentru estimarea cantitativă a rezultatelor titrării și pentru determinarea unor mărimi fizico-chimice cum ar fi constanta de disociere a acizilor slabi, pH-ul la titrarea acizilor polibazici considerând procesul de hidroliză; solubilitatea sărurilor greu solubile, constantele de instabilitate ale complexilor. Folosind curbele titrării potențimetrice a reacțiilor redox, se pot calcula potențialele redox standard, constantele de echilibru ale reacțiilor de la electrozi, energia liberă Gibbs etc. Dacă titrarea potențimetrică este condusă într-un interval restrâns de temperatură din curbele de titrare se pot determina coeficientul de temperatură al celulei, energia liberă Gibbs, efectul termic și entropia reacției care are loc în celula galvanică.

## Lucrarea 4

### Determinarea potențimetrică a constantei de aciditate a unui acid slab

Pentru reacția de neutralizare a unui acid slab HA cu o bază tare MOH se va utiliza un electrod indicator pentru ionii  $H^+$ , al cărui potențial se măsoară față de un electrod de referință cu ajutorul unui voltmetru electronic, care poate fi etalonat direct în unități pH (cunoscut sub denumirea de pH metru), caz în care curba de titrare se trasează în coordonate pH—V ( $V$  — volumul de titrant adăugat) și a cărei formă este redată în figura III 20.

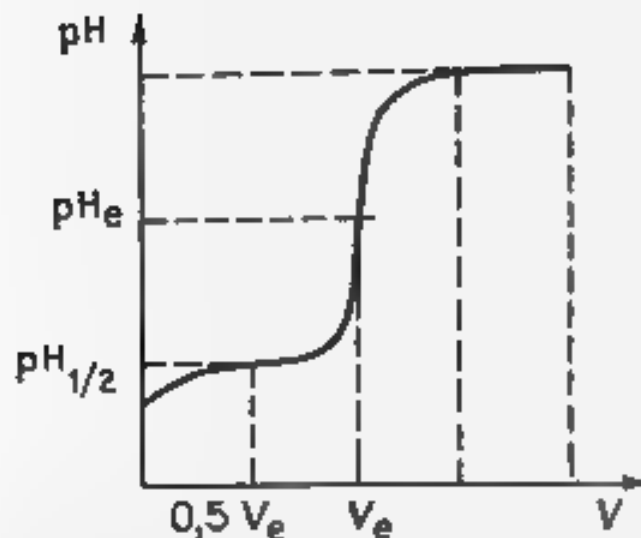


Fig. III 20. Curba titrării potențio-metrice a unui acid slab cu o bază tare

Acidul slab HA va disocia conform reacției:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ , iar constanta de aciditate este dată de expresia:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{c_{HA} \cdot \gamma_{HA}} \cdot a_{H^+} \quad (III.151)$$

Având în vedere că acidul este slab, iar soluția este diluată, se poate admite că  $\gamma_{A^-} = \gamma_{HA} \cong 1$ , încât prin logaritmare a expresiei (III 151) se obține:

$$\lg K_a = \lg a_{H^+} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

sau

$$pK_a = pH_s - \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (III.152)$$

Din relația (III 152) se observă că dacă  $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = 1$ , atunci  $pK_a = pH_s$ . Reacția care are loc în timpul titrării



Dacă la titrarea unui număr de  $a$  moli acid se formează  $b$  moli de sare, la un anumit moment al titrării, înainte de punctul de echivalență, anionul  $A^-$  va proveni în principal din sarea  $MA$  (puternic disociată) și foarte puțin din acidul  $HA$  (slab disociat), încât dacă vom considera  $V$ , volumul soluției de titrare, se poate scrie:  $c_{A^-} = b/V$ , iar concentrația acidului nedisociat va fi  $c_{HA} = \frac{a-b}{V}$ .

Punând condiția ca raportul  $c_{A^-}/c_{HA} = 1$ , se obține.

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{b}{a-b} = 1 \Rightarrow b = \frac{a}{2} \quad (III.153)$$

Pe baza relației (III 153), se poate spune că  $pK_a = pH_{a,1/2}$ , adică

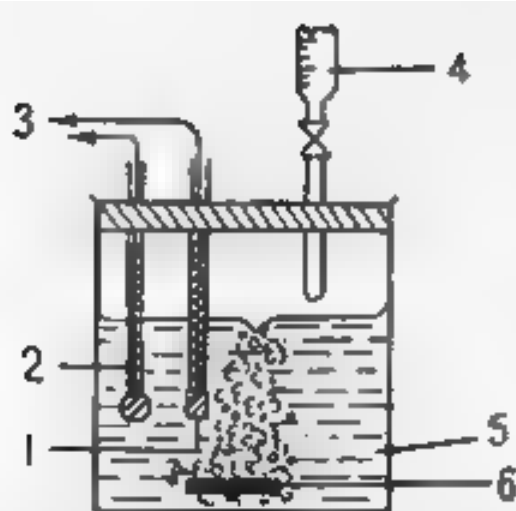


Fig. III 21 Instalație pentru titrarea potențimetrică; 1 — electrodul de calomel; 2 — electrodul de sticlă, 3 — spre pH-metru; 4 — biuretă; 5 — soluția acidă, 6 — agitatorul magnetic

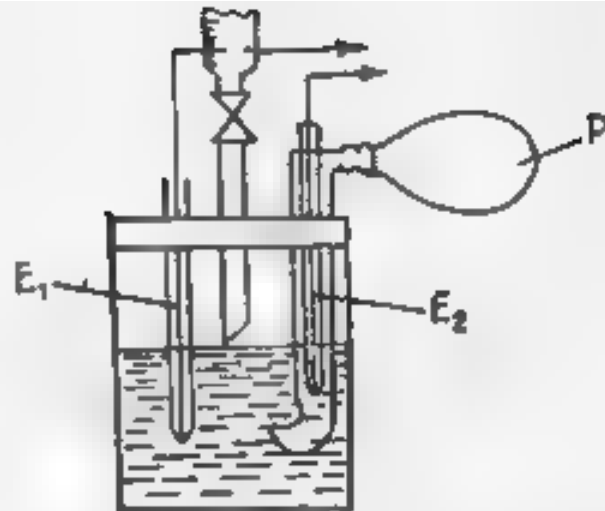


Fig. III 22 Instalație pentru titrarea potențimetrică diferențială

se poate determina constanta de aciditate din valoarea pH-ului corespunzător la jumătatea titrării, acesta fiind punctul de semi-echivalență  $\text{pH}_{1/2}$ :

$$K_a = 10^{-\text{pH}_{1/2}} \quad (\text{III } 154)$$

Titrarea potențimetrică se poate realiza cu montajul schițat în figura III 21. Ca electrod indicator al ionilor  $\text{H}^+$  se utilizează electrodul de sticlă 2, iar ca electrod de referință, electrodul de calomel 1, care se imersează în soluția acidă 5 în care se găsește agitatorul magnetic 6 pentru uniformizarea soluției, iar titrantul se adaugă din biureta 4.

Pe baza datelor obținute se va construi graficul care conține în ordonată pH-ul,  $\epsilon$  sau potențialul electrodului indicator, iar în abscisă, volumul de reactiv titrant, din care se determină punctul de echivalență cu valoarea corespunzătoare a volumului, iar apoi din grafic, pH-ul corespunzător volumului de semi-echivalență (figura III 20). Punctul de echivalență se va obține mai exact prin reprezentarea  $\Delta\epsilon/\Delta V$  (figura III 6, b) în funcție de volumul adăugat la titrare. În cazul titrării acizilor slabi ( $\text{p}K_a \geq 5$ ), această metoda este deosebit de utilă, deoarece pe măsura ce pH-ul crește, saltul de pH sau de potențial la echivalență devine din ce în ce mai puțin abrupt și, în consecință, determinarea punctului de echivalență cu ajutorul curbelor  $\text{pH}(\epsilon) - V$  este din ce în ce mai puțin precisă.

Se poate recurge la determinarea experimentală a valorilor  $\Delta\epsilon$  asociate creșterilor  $\Delta V$  ale volumului de titrant. Pentru aceasta se utilizează doi electrozi identici, dintre care unul, numit electrod indicator cu difuziune lentă, este înconjurat de un manson tipular concentric de sticlă, care evită contactul cu soluția în momentul adăugării de titrant, așa cum este prezentat în figura III 22.

Din acest motiv  $E$  este  $E_m$  (potențialul sau pH-ul), măsurată după fiecare adaos de reactiv, reprezintă diferența dintre potențialele de echilibru ale electrodului liber  $E_2$  dinainte și după adaosul de reactiv, adică tocmai  $\Delta E$ . Soluția se omogenizează după determinare și înainte de noul adaos de titrant, prin pompare de aer cu o perla de cauciuc  $P$ , adăsată la un tub lateral, al manșonului de sticlă. Celula astfel realizată funcționează ca o pilă de concentrație nu posedă nici o joncțiune lichidă și se obțin rezultate foarte exacte.

Electrodul de sticlă este alcătuit dintr-un electrod de clorură de argint, aflat în contact cu o soluție de pH cunoscut, conținută într-un tub de sticlă care se termină cu o sferă de sticlă cu pereți subțiri ce joacă rolul de membrană. Aceasta conține cationi ca  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ , care pot fi schimbați relativ ușor cu alți cationi din soluție membrana de sticlă jucând rolul unei membrane schimbătoare de ioni. La imersarea sa în soluția de studiat, în care se introduce și electrodul de calomel ca electrod de referință, se obține o celulă galvanică care poate fi reprezentată astfel:



Electrodul de sticlă este izolat de atmosferă și constanța sa este asigurată timp îndelungat.  $E$  este  $E_m$  a celulei reprezentate mai sus se compune din o serie de potențiale constante cum sunt cele ale electrozilor de clorură de argint, de calomel, potențialul de pe suprafața interioară a electrodului de sticlă și potențialul de difuzie dintre electrodul de calomel și soluția de studiat, alături de acestea mai trebuie considerat și potențialul de joncțiune variabil, dintre fața exterioară a membranei de sticlă și soluția de studiat, dependent de natura acesteia din urmă. Pentru membrana de sticlă, ce are o compoziție determinată și o grosime adecvată, potențialul de joncțiune de la suprafața exterioară a electrodului de sticlă, este dependent numai de pH-ul soluției, astfel electrodul devenind indicator selectiv al ionilor de hidrogen. Tensiunea electromotoare a celulei de mai sus va putea fi exprimată prin relația:

$$E = E^0 - 0,059 \lg a_1 + = E^0 + 0,059 \text{ pH} \quad (III 155)$$

Unde în  $E^0$  sunt incluse toate potențialele constante.

Electrodul obișnuit de sticlă este perturbat în soluții cu alcalinitate înaltă și devine sensibil la ioni metale și alcaline la un pH mai mare ca  $9$ . Funcționarea membranei electrodului de sticlă se poate explica în felul următor: prin introducerea unei suprafețe de sticlă într-o soluție apoasă are loc reținerea apei de către stratul superficial al sticlei, urmată de un schimb de cationi între acest strat superficial și soluție. Întrucât acidul salicilic care s-a format la suprafața sticlei este un acid slab, schimbul ionic va duce (în soluții cu pH nu prea ridicat) printr-o hidroliză a membranei, la un strat superficial constând aproape în întregime din molecule de

acel săli în tratate. Acest strat poate da tot  $H^+$  și deci el este negativ și potențial negativ. Când se adaugă apă în acest timp se atinge extremul vitezei de transfer de protoni din soluția în care de la dreapta se potrivește un potențial de echilibru dependent la temperatura constantă de activitatea ionilor  $H^+$  din soluția sa variabilă. În stratul superficial devine intens pozitiv iar proprietatea de transfer constant de ion  $H^+$  a membrană de sticlă este suprimată.

O mărime de care trebuie să se țină seama în cazul electrozilor de sticlă este așa numitul potențial de asimetrie care se poate pune în evidență prin măsurarea solului de sticlă cu o soluție lentă cu cea existentă în interiorul său (de exemplu  $0.1\text{ N } HCl$ ) cu toate că ambele tipuri de sticlă sunt adate de soluții în care se măsoară. Această existență unei diferențe mici de potențial variabile în timp. Acesta este potențialul de asimetrie și se poate atribui asorției sau desorției ionilor  $H^+$  superficiali activi sau a lor modifiări de moment survenite în stratul superficial al membranei de sticlă. În funcția potențialului de asimetrie nu intervine în general în timpul măsurătorilor, dar pentru evitarea oricărui defect se recomandă verificarea electrodului înainte și după măsurătoare cu ajutorul unei soluții tampon standard.

Rezistența electrolitilor de sticlă obișnuiți este considerabilă ( $10^2$  și mai mult) înaltă decât rezistența  $1\text{ cm}$  și se poate electroliza prin metode obișnuite și numai cu potențiometre care au amplificare electronică (cristometre sau volmetre catodice).

În prezenta lucrare se va determina constanta de aciditate a acidului etc. pe o soluție de  $10^{-2}$  molar de concentrație  $0.1\text{ N}$  care se va titra cu o soluție de  $NaOH$ . La început soluția de hidră se adaugă cantități mai mari ( $0.5 - 1.0\text{ ml}$ ) după fiecare adăgare se va face o măsurătoare a potențialului și se va pune în evidență prin aceasta că în soluție se va genera un potențial. Când potențialul devine pozitiv, adăugând de titrant se va observa un potențial negativ până la echivalență. Titrația se va continua până la potențialul de echivalență corespunzătoare volumului  $M \cdot V$  volumul de titrant adăugat se măsoară în funcție de  $0.5\text{ ml}$ . Pentru potențialul de echivalență se va face o măsurătoare separată. Rezultatele titrării potențiale se vor face într-un tabel de forma:

Volumul	$E$ (e sau pH-ul)	$\Delta V$	$\Delta E$
---------	-------------------	------------	------------

În cazul când se folosește un pH-metru electronic, determinând se va afla valoarea pH corectă și apoi se va afla etalonarea pentru acest tip de instrument prospectat sau.

În caz, titrării din titlu se vor construi grafice corespunzătoare determinării se pun în evidență de echivalență apoi va urma pH-ul de echivalență cu care se va calcula constanta de aciditate.

tate pe baza relației (III.154) Valoarea obținută a lui  $K_a$  se va compara cu cea tabelată, la temperatura la care s-a efectuat titrarea.

## Lucrarea 5

### Determinarea funcțiilor termodinamice ale reacției redox prin titrarea potențiometrică

În reacțiile de oxido-reducere, în calitate de electrod indicator se utilizează electrozii din metale inerte (platină, aur) Titrarea potențiometrică redox poate fi efectuată prin imersarea electrodului inert în soluția de titrat, care se asociază cu un electrod de referință. Instalația utilizată este prezentată în figura III.23 Atât celula cât și soluția din biuretă se termostatează la temperatura de lucru Se va titra potențiometric soluția de sulfat feros cu soluție de permanganat, reacția globală redox fiind:



Procese reversibile de la electrozi, care corespund reacției de mai sus, sunt:



În timpul titrării este necesar să se verifice concentrația ionilor  $\text{H}^+$ . Cum rezultă din ecuația (III.149), potențialul electrodului indicator în punctul de echivalență, la  $\text{pH} = 0$ , va fi:

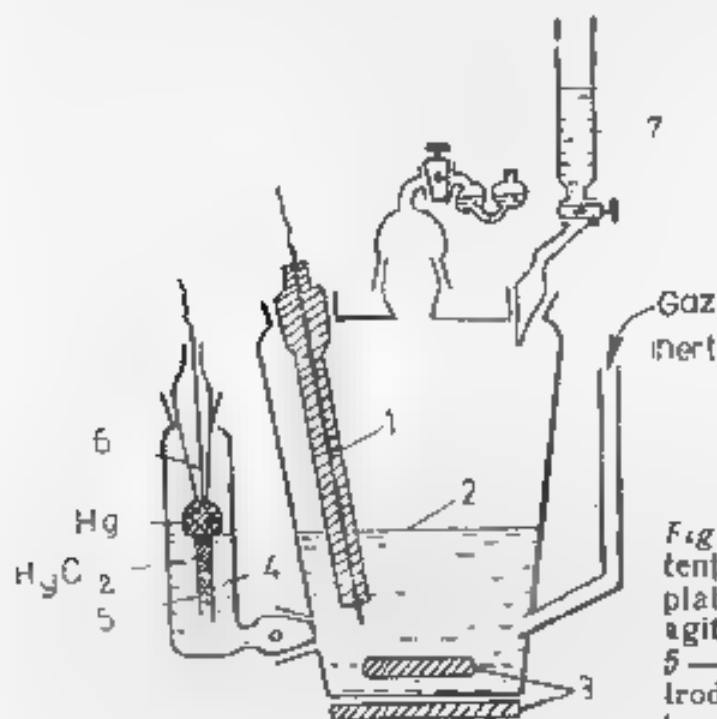


Fig. III.23 Celulă pentru titrare potențiometrică redox 1 — electrod de platină, 2 — soluție de cercelat, 3 — agitator, 4 — soluție de KCl (sat.); 5 — dop din vată de sticlă; 6 — electrod de calomel; 7 — biureta cu titrant

$$\frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39 \text{ V(ESH)}$$

În celula prezentată în figura III 23, se introduce soluție de 0,01 - 0,1 m sulfat feros, se adaugă acid sulfuric, astfel încât concentrația sa să fie de  $\approx 1$  m și se titrează cu soluție de permanganat de aceeași concentrație cu a  $\text{FeSO}_4$  sau de două ori mai mare. Celula galvanică este conectată la un potențiometrul sau la un voltmetru catodic (pH-metru). Titrația se conduce prin agitare continuă. După 5 - 10 min, când soluția de studiat a atins temperatura termostatlui, se adaugă din biuretă (termostată de asemenea) câte 0,5 ml de permanganat, notându-se t. e. m. sau pH-ul celulei. În apropierea punctului de echivalență, unde potențialul sistemului se modifică brusc, se vor adăuga câte 0,2 ml de titrant. După punctul de echivalență, titrantul se adaugă în continuare câte 0,5 - 1 ml. Titrația se repetă, dar la altă temperatură (diferența să fie de, cel puțin,  $5^\circ\text{C}$ ). Datele obținute se reprezintă grafic în coordonatele t. e. m. (potențial de electrod) în funcție de volumul de titrant adăugat V. Punctul de echivalență corespunde punctului x, în punctul 0,5 x este titrată jumătatea din cantitatea de oxidant sau reductant, ceea ce corespunde potențialului redox standard  $\epsilon_1^0$  al sistemului dat. După punctul de echivalență se adaugă un exces de oxidant, ajungându-se la 2 x, când potențialul redox standard este egal cu  $\epsilon_2^0$ . Din curba titrării potențimetrice se vor calcula potențialele redox standard, constantele de echilibru ale reacțiilor de la electrozi, funcțiile termodinamice ale reacției ce are loc în celulă  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ , coeficientul de temperatură al celulei și numărul echivalențelor oxido-reducătoare, conform figurii III 24. Datele experimentale și calculate se vor trece într-un tabel de forma

Nr. def.	T	E	$dE/dT$	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$K_a$	Nr. de mol. de echivalenți redox
----------	---	---	---------	--------------	--------------	--------------	-------	----------------------------------

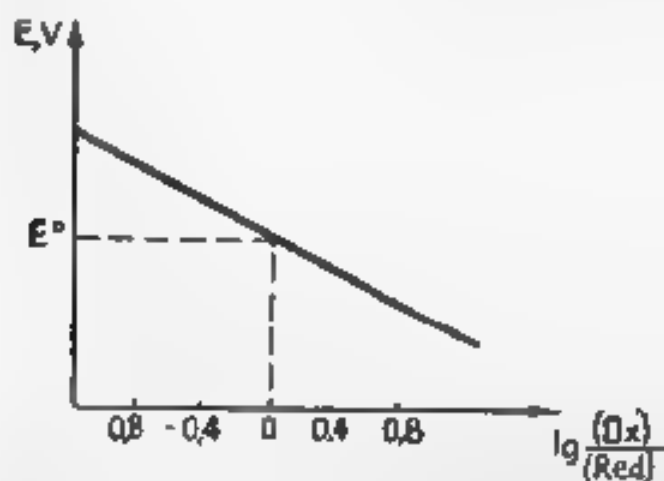


Fig. III 24. Determinarea potențialului redox standard și numărului de moli de echivalenți oxido-reducători

Rezultatele obținute se compară cu cele calculate din datele tabele și se interpretează

## Lucrarea 6

### Potențialul de difuzie în celulele galvanice de concentrație constituite din electrozi de specia a II-a

Potențialele electrozilor de specia a II-a în raport cu electrodul standard de hidrogen în majoritatea cazurilor sunt cunoscute și din acest motiv acești electrozi se utilizează ca electrozi de referință pentru măsurarea potențialelor altor electrozi, avându-se în vedere că potențialele electrozilor de specia a II-a sunt reproductibile și stabile. Aceasta se poate arăta comparând comportarea următorului element galvanic.



La momentul compensării se realizează starea de echilibru, când viteza proceselor directe este egală cu viteza proceselor inverse:



În cazul când prin sistem trece curent, deci nu este starea de echilibru, pot fi două situații:

1 Elementul este conectat la o sursă de curent caracterizată de o diferență de potențial mai mică decât  $t \text{ e m a sa}$ , adică  $E_{s,e} < E_x$ . În această situație predomină procesele directe și la electrozi au loc reacțiile:



Prin aceasta, concentrația ionilor de zinc în semicelula din stânga se modifică (crește), iar în semicelula din dreapta concentrația ionilor  $\text{Hg}_2^{2+}$  rămâne constantă, deoarece ionii de  $\text{Hg}_2^{2+}$  care se reduc sunt recuperați din precipitat, iar ionii de clor sunt compensați de ionii de zinc;

2 Tensiunea aplicată de la sursa exterioară de curent este mai mare decât  $t \text{ e m a elementului}$  ( $E_{s,e} > E_x$ ). În această situație predomină procesele inverse  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ ,  $2\text{Hg} - 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ . La electrodul din stânga concentrația ionilor de zinc de această dată scade, iar la cel din dreapta concentrația ionilor  $\text{Hg}_2^{2+}$  rămâne constantă, deoarece ionii formați cu ionii de  $\text{Cl}^-$  din  $\text{KCl}$  formează  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , care precipită, iar ionii  $\text{K}^+$  se compensează cu ionii  $\text{SO}_4^{2-}$  din semicelula din stânga.

Astfel, reversibilitatea electrozilor de specia a II-a în raport cu anionii există nu în virtutea particularităților chimice ale procese-



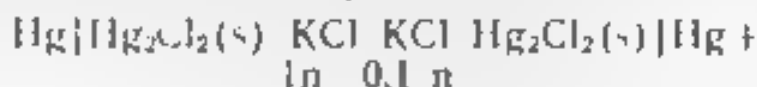
lor de la electrozi, ci ca urmare a faptului că soluțiile sărurilor sunt saturate, iar sarea solidă este în exces. Prin urmare sarea ușor solubilă (KCl) este adăugată în soluție din două motive: în primul rând pentru menținerea constantă a cationilor metalului (de exemplu  $\text{Ag}^+$  sau  $\text{Hg}_2^{2+}$ ), în al doilea rând pentru mărirea conductivității electrice a soluției, ceea ce este foarte important pentru măsurarea t. e. m.

Electrozii de calomel, conform convenției internaționale, se pregătesc sub trei forme, care diferă prin concentrația KCl și, prin urmare, și prin concentrația ionilor  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Astfel pot exista electrozi de calomel saturați, unde soluția de KCl este saturată, electrozi de calomel în care concentrația KCl este de 1,0 n și electrozi de calomel unde concentrația KCl este de 0,1 n. Evident că potențialele acestor electrozi vor fi diferite. Uneori în locul soluției de KCl se utilizează soluție de HCl, când valoarea potențialului de electrod nu se modifică. Însă în elementul constituit din electrozi imersați în soluție de HCl apare potențialul de difuzie care desigur va influența t. e. m. a elementului. Dacă limita de separare a soluției în care se află electrodul pozitiv este încărcată pozitiv (armătura pozitivă a stratului dublu), atunci t. e. m. a elementului crește. Ca exemplu dăm elementul galvanic:



a cărui t. e. m. va fi:  $E = E_{\text{el}} + \Phi_{\text{dif}}$

Experimental se va determina t. e. m. a șase elemente galvanice din care trei conțin soluții de KCl de concentrațiile 1,0 n, 0,1 n și 0,01 n, iar celelalte trei conțin soluții de HCl de aceleași concentrații, în vasul de legătură introducându-se o soluție mai concentrată de KCl (HCl), forma de reprezentare fiind



Pe baza datelor experimentale pentru electrozii din cea de a doua grupă se vor calcula potențialele de difuzie utilizând relația de mai sus, potențialele de electrod fiind luate din tabele. Încercați să calculați potențialul de difuzie al elementului Daniell (vezi

## Lucrarea 7

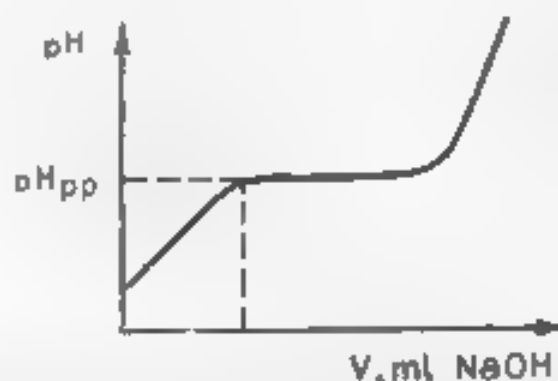
### Solubilitatea hidroxizilor și pH-ul de precipitare

Problema privind pH-ul de precipitare al hidroxizilor are o importanță deosebită în electrochimia aplicată. La efectuarea electrolizei, ca rezultat al polarizării de concentrație, pH-ul stratului catodic se deplasează apreciabil în domeniul alcalin. Atunci când

densitățile de curent sunt semnificative, acest salt poate fi atât de mare încât se atinge valoarea de pH când hidroxidul precipită. Prezența hidroxidului în stratul de la catod al electrolitului poate conduce la includerea lui în precipitatul catodic și distrugeră electrodului. De aici rezultă că la electroliză este necesar să se coreleze densitatea de curent catodic cu pH-ul electrolitului.

Să analizăm mai detaliat problema privind pH-ul de precipitare, considerând cazul elementar de formare a unui hidrat simplu, în cazul soluțiilor concentrate de săruri ale metalelor fiind posibilă formarea diverselor săruri cu hidroxidul, când legăturile ce stau la baza fenomenelor ce au loc sunt mult mai complicate.

Formarea hidroxidului metalului, care se depune sub formă de fază solidă din soluția sărui neutre a acestui metal, are loc în funcție de pH-ul soluției, care trebuie să atingă o valoare determinată, pe care o vom denumi pH de precipitare. Pentru determinarea experimentală a pH-ului de precipitare, se aplică metoda carbelor titrării potențimetrice a soluției neutre cu o bază. În timpul acestei titrări, după fiecare adăugare de soluție de hidroxid din buretă, se măsoară pH-ul soluției, care se agită cu ajutorul unui agitator magnetic, instalația de lucru fiind identică cu cea folosită în lucrarea 4, prezentată în figura III 21. De regulă, inițial se observă o creștere treptată a pH-ului, care se întrerupe atunci când se atinge momentul corespunzător depunerii hidroxidului solid al metalului și pe curba de titrare apare o porțiune orizontală, conform figurii



Pe tot domeniul acestei porțiuni, soluția de hidroxid adăugată se consumă pentru precipitarea de noi porțiuni de hidroxid al metalului, de aceea ea poate fi trasată numai după ce toți ioni metalului prezenți în soluție se vor compensa cu ioni hidroxil.

Fie produsul de solubilitate al hidroxidului metalului  $M(OH)_2$ :

$$P_{s, M(OH)} = [M^{2+}] [OH^-]^2 = [M^{2+}] \frac{P_w^2}{[H^+]^2}$$

în care  $P_w$  este produsul ionic al apei. Deoarece concentrația inițială a soluției sărui metalului este cunoscută, cunoscând pH-ul de precipitare și considerând volumul soluției adăugate de hidroxid (pentru a determina concentrația ionică a metalului în punctul de titrare ce corespunde începătorii depunerii hidroxidului sub formă

de precipitat), cu o oarecare aproximație se poate calcula valoarea  $P_s$  a hidroxidului. Prin aceasta, urmează să avem în vedere că concentrația ionilor hidroxil la pH-ul de precipitare se determină cu relația

$$\lg H_w + \text{pH} = \lg [\text{OH}^-] = 1/2 \lg P_{s, M(\text{OH})_2} - 1/2 \lg [M^{2+}]$$

Din această relație rezultă că pH-ul de precipitare este corelat cu concentrația inițială a sărui, cu cât această concentrație este mai mare cu atât la valori mai coborâte ale pH-ului trebuie să înceapă depunerea sub formă de precipitat a hidroxidului metalului. Cantitativ această dependență rezultă din relația de mai sus, pH-ul exprimându-se prin relația

$$\text{pH} = 1/2 \lg P_{s, M(\text{OH})_2} - \lg P_w - 1/2 \lg [M^{2+}]$$

Calculul mai exact al  $P_s$  se obține dacă se are în vedere factorul de activitate al ionului metalic din soluție. O valoare aproximativă a factorului de activitate la o tărie ionică dată se obține din tabelul de mai jos:

Tipul de ion	Tăria ionică $I$			
	1	2	3	4
	0,005	0,01	0,05	0,1
Ion mono-monovalent	0,95	0,93	0,85	0,80
Ion di-divalent	0,80	0,74	0,56	0,46

Utilizând instalația prezentată în figura III 21, inițial se calibrează electrodul de sticlă, după care se titrează soluții de diferite concentrații ale unei sări a metalului studiat. În pahare de 200 ml se introduc câte 100 ml soluție de concentrațiile 0,001; 0,005; 0,01, 0,02 n și se titrează cu soluție alcalină 0,1 n din biuretă, prin agitare, notând pH-ul după fiecare adăugare de titrant. Ca săruri se pot utiliza  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  sau  $\text{ZnSO}_4$ . Pentru fiecare concentrație a sărui, datele experimentale se vor trece într-un tabel de forma:

Soluția de sare supusă titrării	Volumul de soluție alcalină adăugată, ml	Valoarea măsurată de pH
---------------------------------	--	-------------------------

Din datele obținute se trasează graficul dependenței pH-ului de volumul de soluție de hidroxid adăugat și se află punctul de înclădire, după care urmează porțiunea orizontală a acestei curbe, care va defini tocmai pH-ul de precipitare pentru soluția dată.

Determinând concentrația ionilor metalului și cunoscând anionul

care intră în compoziția sărui, se calculează taria ionică a soluției, se ia din tabel valoarea factorului de activitate, calculându-se activitatea ionului metalului în soluția dată, pentru ca apoi să se calculeze produsul de solubilitate al hidroxidului metalului corespunzător. De asemenea se va trasa graficul dependenței pH-ului de precipitare de activitatea ionilor metalului.

## Capitolul III.4

### CINETICA ELECTROCHIMICA

#### III.4.1. Viteza reacțiilor electrochimice, supratensiunea la electrozi

Procese de la electrozi sunt reacții chimice heterogene, care au loc la interfața electrod/soluție de electrolit. Spre deosebire de celelalte reacții chimice heterogene, reacțiile de electrod au, cel puțin, o etapă în care intervine transferul de sarcină, tocmai acesta fiind specificul reacțiilor electrochimice.

Viteza reacțiilor electrochimice se definește prin numărul de particule încărcate (electroni sau ioni), care traversează în unitatea de timp limita de separare între electrod și soluție, raportată la unitatea de suprafață a electrodului. Spre exemplu viteza reacției catodice



se definește prin numărul electronilor care trec în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață a electrodului de platină pe cationii fierului trivalent, în timp ce viteza reacției anodice



se definește prin numărul de cationi  $\text{Cu}^{2+}$  care trec în soluție în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață a electrodului de cupru.

Caracteristica cea mai importantă a reacțiilor de electrod, care le deosebește de celelalte reacții chimice heterogene, este dependența energiei de activare a reacției de transfer electronic de diferența de potențial electric dintre metal și soluția de electrolit. Prin modificarea potențialului de electrod, se poate modifica așadar și energia de activare într-o manieră controlabilă.

O altă caracteristică importantă a reacțiilor electrochimice este aceea că ele sunt puternic influențate de structura stratului dublu electric.

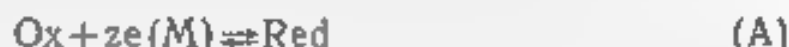
În cinetica proceselor de electrod, viteza de reacție se exprimă mai ales sub forma densității de curent. Relația dintre viteza de reacție ( $v$ , exprimată prin numărul de moli transformați într-o secundă, pe unitatea de suprafață a electrodului) și densitatea de curent ( $i$ , intensitatea de curent electric raportată la unitatea de suprafață), poate fi exprimată, ținând seama de legea lui Faraday, cu ajutorul formulei:

$$i = zFv \quad (\text{III.156})$$

Se poate afirma că cinetica electrochimică are ca scop studiul vitezei și mecanismului reacțiilor de electrod și dependența acestor reacții de natura electrică a sistemului (potențial sau sarcină), ca și de parametri convenționali.

Revenind la reacțiile electrochimice date anterior, trebuie să avem în vedere că la interfața electrod/soluție, concomitent cu procesele indicate, au loc și reacții inverse, de oxidare a  $\text{Fe}^{2+}$  până la  $\text{Fe}^{3+}$  și reducerii  $\text{Cu}^{2+}$  la  $\text{Cu}$ . Experimental aceasta se poate stabili utilizând izotopii radioactivi corespunzători.

În general o reacție electrochimică se scrie sub forma



Cum s-a menționat anterior, viteza globală a reacției (A) se va defini prin densitatea de curent faradayic:

$$i_F = i \rightarrow i \quad (\text{III.157})$$

unde  $i \rightarrow$  este viteza reacției directe (catodice)  $\text{A/m}^2$ ,  $i \leftarrow$  viteza reacției inverse (anodice).

Relația (III.156) corespunde alegerii semnului pozitiv pentru curentul catodic, deoarece la  $i \rightarrow > i \leftarrow$  valoarea lui  $i_F > 0$ . Dimpotrivă, pentru reacțiile electrochimice anodice  $i \leftarrow > i \rightarrow$  și  $i_F < 0$ . În condițiile echilibrului electrochimic  $i_F = 0$ , iar  $i \rightarrow = i \leftarrow = i_0$ ,  $i_0$  purtând numele de densitatea curentului de schimb. Cu ajutorul izotopilor radioactivi se poate măsura nemijlocit viteza de transformare a  $\text{Ox}^*$  în  $\text{Red}^*$  în condițiile echilibrului electrochimic.

La introducerea unui electrod într-o soluție de electrolit, la interfața metal/soluție apare o diferență de potențial, care în cazul echilibrului electrochimic definește potențialul de echilibru  $E_e$ , iar dacă nu s-a stabilit echilibrul (adică pe suprafața electrodului au loc reacții ireversibile), se stabilește așa-numitul potențial mixt sau staționar  $E_s$ . Însă, atât la electrozii cu potențial de echilibru, cât și la cei cu potențial staționar nu trece nici un macrocurent la interfață.

Pentru declanșarea unui proces de electrod, este necesar să treacă un curent de electroliză la interfața electrod/electrolit. În celulele galvanice curentul electric se obține prin conectarea polilor

celului cu un conductor metalic, iar în celulele de electroliză curentul de electroliză este aplicat de la o sursă de curent (redresor, acumulator). Se observă că la trecerea curentului de electroliză, la electrozi se produce o variație a potențialului de echilibru sau a potențialului staționar. Această variație a potențialului de electrod, la trecerea curentului se numește polarizare electrochimică, iar electrodul sau celula galvanică se numește polarizat și respectiv polarizant. Potențialul unui electrod polarizat depinde de curentul ce trece la interfață.

Atunci, când polarizarea se referă la electrozi reversibili, la care are loc o singură reacție de echilibru, ea poartă numele de suprațensiune notând că a fost introdusă în electrochimie de Caspari. În nomenclatura IUPAC suprațensiunea la electrod se definește ca diferența dintre potențialul electric al electrodului la o anumită viteză a curentului și potențialul său de echilibru (sau potențialul staționar). Dacă suprațensiunea sau polarizarea se notează cu  $\eta$ , iar potențialul electrodului sub curent cu  $E$ , vom avea

$$\eta = E - E_e \text{ (sau } E_s) \quad (\text{III.158})$$

Stăruie de cunoașterea a proceselor de electrod constau în stabilirea legăturii dintre polarizarea electrodului  $\eta$  și viteza reacției electrochimice, exprimată prin densitatea de curent  $i$ . Altfel spus, este necesar să se stabilească dependența  $\eta = f(i)$  care este exprimată de așa numitele curbe de polarizare suprațensiune-densitate de curent.

Dacă reacția electrochimică decurge în condiții staționare, sarcina electrodului  $q$  și concentrația de suprafață  $A$  a diferiților componenți la interfața electrod-soluție nu se modifică în timp. În aceste condiții curentul  $I$  care trece prin lanțul electrochimic este egal cu densitatea de curent faradayic  $i$ , înmulțit cu suprafața electrodului  $S$ . Astfel, din punctul de vedere al metodologiei studiului cineticii electrochimice în condiții staționare se realizează mai simplu.

În condiții nestationare valorile lui  $q$  și  $A$  depind de timpul  $t$  și curentul total  $I$  nu mai este  $iF$ . Într-adevar, curentul faradayic pozitiv (vezi reacția (VI)) este dat de consumul Ox și formarea Red, în reacție participă atât particulele adsorbite Ox, cât și particulele care vin din volumul de soluție, iar produsul de reacție Red se repartizează la suprafața electrodului și volumul soluției. Prin urmare

$$i_F = -nFj_{Ox} - nF \frac{\partial A_{Ox}}{\partial t} = nFj_{Red} + nF \frac{\partial A_{Red}}{\partial t} \quad (\text{III.159})$$

în care  $j_{Ox}$  și  $j_{Red}$  sunt fluxurile de substanțe Ox și Red la suprafața electrodului. În densitatea de curent pozitivă care rezultă din ecuația (III.159) semnul minus indică micșorarea sarcinii  $q$  la suprafața electrodului, curentul catodic fiind considerat pozitiv. Densitatea totală de curent  $i = i_F + i_c$ , încât:

$$i = nF j_{Ox} - nF \frac{\partial A_{Ox}}{\partial t} - \frac{\partial q}{\partial t} = nF j_{Red} + nF \frac{\partial A_{Red}}{\partial t} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{III.160}$$

Dacă Ox și Red sunt adsorbiți specific pe suprafața electrodică, sarcina  $q$  depinde de concentrațiile de suprafață  $A_{Ox}$  și  $A_{Red}$ . În aceste condiții separarea sarcinilor totale  $Q'' = q + nF A_{Ox}$  și  $Q' = q - nF A_{Red}$  în componente individuale cu ajutorul unor măsurători electrice experimentale nu este posibilă. După cum rezultă din ecuația (III.160)

$$i = -nF j_{Ox} - \frac{\partial Q''}{\partial t} = nF j_{Red} - \frac{\partial Q'}{\partial t} \quad \text{III.161}$$

Din valoarea lui  $i$  obținută experimental nu este posibilă separarea procesului faradayic  $i_F$ . Pentru rezolvarea acestei probleme sunt necesare metode neelectrice, cu ajutorul cărora s-ar putea înregistra dependența  $A_{Ox}$  și  $A_{Red}$  de  $t$  în intervale foarte scurte de timp. O astfel de posibilitate o oferă metodele optice de studiu al suprafețelor electrozilor, deși și în prezent această problemă rămâne deschisă.

Dacă Ox și Red nu sunt adsorbiți specific la limita de separare electrod-soluție, atunci când fondul electrochimic este în exces, se poate spune că  $A_{Ox} \approx A_{Red} \approx 0$  și se poate scrie

$$i \approx i_F - \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{III.162}$$

Care cantitate de încărcare  $-\partial q/\partial t$  se poate exprima în funcție de randul într-o soluție în care este numai fondul electrochimic, ie extrapolând  $i$  la  $t=0$  (în presupunerea că procesul de încărcare a stratului dublu are loc mai repede decât procesul faradayic).

Orice reacție electrochimică reprezintă un proces complex, în trepte, înecat stadiile principale ale unei reacții electrochimice globale pot fi redată astfel:

a) transferul de masă (prin difuzie sau convecție) din soluție spre interfață, pentru a înlocui moleculele consumate la electroz în timpul electroлізу;

b) adsorbția ioniilor sau moleculelor pe planul Helmholtz extern al stratului dublu electric unde are loc reacția electrochimică;

c) desolvatarea speciilor chimice care migrează la electroz;

d) transformarea speciilor chimice adsorbite înainte sau după reacția de transfer de sarcină;

e) reacția de transfer de sarcină (oxidare sau reducere) de electroni prin intermediul electrozilor, care vor primi sau vor ceda electronii propriu zisă, în urma prezienței în secvența unei reacții globale de caracter electric electrochimic;

f) adsorbția produsilor primari formți electrochimic;

g) desorbția acestor produși;

h) difuzia de la suprafața electrodilor a produsilor formați.

Deoarece într-o reacție electrochimică globală etapele de mai sus sunt consecutive, nu este obligatoriu ca ele să aibă loc în totală

tae. Astfel, în unele procese de electrod anumite stadii pot lipsi, cu excepția stadiului de transfer de sarcină care așa cum s-a menționat este un stadiu obligatoriu pentru orice reacție electrochimică.

Că și orice proces ce decurge în mai multe etape, viteza reacției electrochimice este limitată de etapa cea mai lentă. Aceasta înseamnă că legăturile procesului global sunt determinate de legăturile cinetice ale etapei cele mai lente.

Deviația potențialului de electrod de la valoarea de echilibru sau cea staționară la trecerea curentului de electroliză poate avea mai multe cauze. După natura acestor cauze, se disting și suprațensiunile corespunzătoare, astfel vom distinge:

a) Supratensiunea de difuzie (polarizarea de difuzie  $\eta_d$ ) care este o consecință a descreșterii concentrației reactanților în stratul dublu electric sau a acumulării produsilor de reacție datorită difuziei lente a speciilor electroactive spre sau de la stratul dublu electric. Deoarece acest fel de supratensiune este des întâlnită în procesele de electrod, ea este una din cele mai importante probleme ale cineticii de electrod.

b) Supratensiunea de transfer de sarcină sau supratensiunea de activare  $\eta_t$  care se datorește transferului lent al sarcinii electronice de la electrod la specia electroactivă din soluție, sau procesului lent de transfer al sarcinii în direcție opusă. Supratensiunea de transfer este cea mai importantă în cinetica de electrod, deoarece depinde direct de potențial.

c) Supratensiunea de reacție  $\eta_r$  care se manifestă atunci când stadiul transferului de sarcină este precedat sau succedat de reacții chimice lente care modifică concentrația speciilor electroactive (reactanți sau produși de reacție). Supratensiunea de difuzie și supratensiunea de reacție se datorează variației concentrației la stratul dublu electric al speciilor electroactive și din acest motiv sunt cunoscute sub denumirea mai generală de supratensiune de concentrație. Supratensiunea de concentrație se mai numește și polarizare reversibilă deoarece variația potențialului de la valoarea de echilibru se datorește variației speciilor electroactive din stratul dublu electric față de concentrația din soluție.

d) Supratensiunea de cristalizare care apare atunci când produsul reacției de transfer de sarcină este incorporat lent în rețeaua cristalină a electrodului.

e) Supratensiunea de rezistență care se datorește apariției unei rezistențe electrice la suprafața electrodului. Această rezistență cauzată de formarea unui film de oxid sau de sare care acoperă în întregime suprafața. În acest caz cu cât va fi mai mare rezistența filmului sau circuitul electric, cu atât căderea de potențial prin film va fi mai mare. Această cădere ohmică de potențial de fapt nu este o adevărată supratensiune și de aceea se mai numește pseudo-supratensiune ohmică. În multe cazuri ea poate atinge valori mari (zeci sau chiar sute de volți) ceea ce conduce la acoperirea tuturor celorlalte forme ale supratensiunii. Din acest motiv, ca



măsurătorile de polarizare este necesar ca această cădere ohmică să fie exclusă.

### III 4.2. Cinetica electrochimică pe electrodul picător de mercur

Pentru cercetarea egităților cinetice ale reacțiilor electrochimice și stabilirea mecanismului lor, deseori se folosesc electrozii picători de mercur, galiiu, aliajele mercurului și galiului cu indiu, taliu și alte metale. O utilizare mai largă o are electrodul picător de mercur, aplicat pentru prima dată în studiile electrochimice de savantul ceh I. Heyrovski, în 1922. La propunerea lui Heyrovski, dependența curentului ce străbate electrodul picător de mercur de potențialul electrodului a fost denumită polarogramă, iar metoda măsurării curbelor de polarizare a electrozilor picători, polarografică.

Electrodul picător de mercur are următoarele avantaje față de ceilalți electrozi:

a) suprafața lui se reînnoiește periodic, ceea ce permite efectuarea măsurătorilor trecând de la o densitate de curent de polarizare la alta, fără ca prin aceasta să se modifice caracteristicile suprafeței;

b) spre deosebire de electrozii solizi, suprafața picăturii de mercur este omogenă;

c) formarea rețelei cristaline nu se produce la electroliza cu catod de mercur și, prin urmare, procesul nu este legat de pierderi energetice, inevitabile în cazul formării unei noi suprafețe a cristalului;

d) Suprafața reală a picăturii de mercur este egală cu suprafața ei vizibilă;

e) Caderea ritmică a picăturilor și reînnoirea lor provoacă apariția unei polarizări de concentrație constantă. Fiecare picătură desprinzându-se atrage cu ea stratul de soluție aderent și apariția stratului de difuzie reîncepe de fiecare dată.

Dacă viteza reacției de electroreducere ( $A$ ) este limitată de viteza transferului de masă al substanței  $Ox$  prin mecanismul de difuzie, iar reacția se desfășoară pe electrodul sferic de rază constantă  $r$ , atunci densitatea curentului limită de difuzie  $i_d$  al reacției electrochimice se definește prin ecuația

$$i_d = nFD_{Ox} \frac{c_{Ox}^0}{\sqrt{\pi D_{Ox} t}} + nFD_{Ox} \frac{c_{Ox}^0}{r} \quad (III 163)$$

Această ecuație s-a obținut pentru condițiile limită  $c_{Ox}(r_0, t) =$

$= 0$ ,  $c_{Ox}(\infty, t) = c_{Ox}^0$  și  $c_{Ox}(r, 0) = c_{Ox}^0$ . Prima condiție înseamnă că potențialul dat corespunde domeniului curentului limită de difuzie, a doua condiție arată că la  $r > r_0$ , concentrația substanței ce reacționează este egală cu concentrația de volum a soluției, iar a treia condiție înseamnă că pentru orice  $r > r_0$ , la momentul inițial concentrația reactantului este egală cu concentrația de volum. Dacă la  $e = \text{const}$   $c_{Ox} \neq 0$ , atunci:

$$i = nF D_{Ox} \frac{c_{Ox}^0 - c_{Ox}^s}{V \frac{D_{Ox} t}{r_0}} + nF D_{Ox} \frac{c_{Ox}^0 - c_{Ox}^s}{r_0} \quad (\text{III } 164)$$

unde  $c_{Ox}^s$  — concentrația Ox în stratul dublu electric,  $D_{Ox}$  — coeficientul de difuzie al Ox.

În ecuațiile (III 163) și (III 164) primul termen depinde de timpul de desfășurare al reacției și definește curentul nestaționar. Curentul staționar este caracterizat de al doilea termen al acestor ecuații. Frațiunile curenților, nestaționar și staționar, care străbat electrozul sferic de rază  $r_0 = 1$  mm, depind de timpul de aplicare al potențialului și la  $D_{Ox} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  sunt:

$t$	4 s	5 min	7 ore
$i_{\text{nestaționar}}, \%$	90	50	10
$i_{\text{staționar}}, \%$	10	50	90

Deoarece timpul de viață al picăturii de mercur în condițiile polarografiei constituie câteva secunde, în concordanță cu calculul prezentat se consideră numai primul termen din dreapta a. ecuațiilor (III 163) și (III 164).

Pentru componenta curentului faradayic nestaționar se utilizează relația de calcul:

$$I_a = i_a S = 4\pi r_0^2 \left( \frac{3}{4\pi r_0} \right)^{2/3} n F D_{Ox}^{1/2} m_1^{3/2} t^{1/6} c_{Ox}^0 \quad (\text{III } 165)$$

Ecuația (III 165) este aproximativă nu numai datorită faptului că în deducerea sa s-a considerat numai primul termen al relației (III 163) dar și din cauză că s-a presupus ca electrozul este sferic mobil. În același timp, în cazul picăturii a cărei suprafață este în creștere, are loc deplasarea acesteia la întâlnirea cu fluxul de difuzie, astfel grosimea reală a stratului de difuzie este mai mică decât a sferei mobile. După cum a arătat Ilković (1934), considerarea acestui efect conduce la creșterea densității de curent de  $(7,3)^{2/3} = 1,525$  ori în presupunerea creșterii radiale a picăturii. Astfel la  $25^\circ\text{C}$ , când  $\rho = 13,534 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ , ecuația (III 165) devine:

$$I_a = 0,734 \cdot 10^{-2} n F D_{Ox}^{1/2} m_1^{3/2} t^{1/6} c_{Ox}^0 = A t^{1/6} \quad (\text{III } 166)$$

în care coeficientul  $0,734 \cdot 10^{-2}$  corespunde următoarelor din enunțuri:  $[I] = \text{A}$ ;  $[F] = \text{C, mol}$ ,  $[D_{Ox}] = \text{m}^2/\text{s}$ ,  $[m_1] = \text{kg s}$ ,  $[t] = \text{s}$  și  $[c_{Ox}] =$

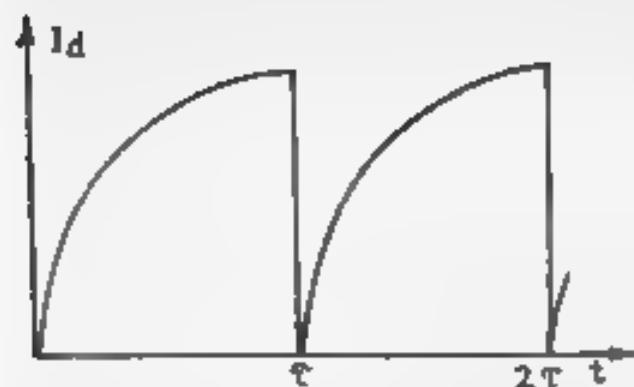


Fig. III 25. Dependența curentului limita de difuzie de timp

$\text{mol/m}^3$ . Ecuația (III 166) descrie curentul faradayic de difuzie limită al sferei, al cărei volum este în creștere la orice moment  $t$  și poartă numele de ecuația lui Ilkovic pentru curentul instantaneu

Dependența  $I_d = f(t)$  se poate înregistra cu ajutorul oricărui aparat, fără inerție, de exemplu cu ajutorul unui oscilograf catodic sau galvanometru cu perioadă scurtă, perioada oscilațiilor proprii ale galvanometrului este considerabil mai mică decât perioada de picurare  $\tau$ . Dependența  $I_d = f(t)$  corespunzătoare ecuației (III 166) este prezentată în figura III 25.

Prin utilizarea galvanometrelor cu perioadă de oscilație proprie mare ( $T \gg \tau$ ), se măsoară un curent mediu  $\bar{I}_d$ , definit prin relația.

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A t^{1/2} dt = 0,629 \cdot 10^{-2} n F D_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{-1/6} c_{\text{Ox}}^0 \quad (\text{III } 167)$$

În literatură această ecuație a primit denumirea de ecuația lui Ilković pentru curentul mediu.

Pentru stabilirea ecuației polarogramei, când pe mercur are loc reacția (A), se utilizează ecuația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c_{\text{Ox}}(x=0)}{c_{\text{Red}}(x=0)} \right] \quad (\text{III } 168)$$

unde  $x$  — distanța de la suprafața electrodului;  $c_{\text{Ox}}$  și  $c_{\text{Red}}$  — concentrațiile substanțelor Ox și Red, care sunt funcții de  $x$  și  $t$ ;  $E^0$  — potențialul reversibil standard pentru reacția (A). Ecuația generală pentru curentul mediu la  $c_{\text{Ox}} \neq 0$  va fi.

$$\bar{I} = 0,629 \cdot 10^{-2} n F D_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{-1/6} (c_{\text{Ox}}^0 - c_{\text{Ox}}^*) \quad (\text{III } 169)$$

Dacă substanțele Ox și Red nu se adsorb pe mercur, fluxul substanței Ox la suprafața electrodului din soluție este egal cu fluxul substanței Red de la suprafața mercurului în soluție sau în volumul picăturii de mercur și la  $c_{\text{Red}}^0 = 0$  rezultă

$$\bar{I} = 0,629 \cdot 10^{-2} n F D_{\text{Red}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{-1/6} c_{\text{Red}}^0 \quad (\text{III } 170)$$

Definind din ecuațiile (III 169) și (III 170)  $c_{Ox}^*$  și  $c_{Red}^*$  și înlocuindu-le în ecuația (III.168), obținem:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \left( \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) \quad (III 171)$$

Matimea  $E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \left( \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)$  se numește potențial de semundă iar ecuația (III 171) este cunoscută sub denumirea de ecuația unde polarografică catodice reversibile a lui Heyrovski Ilkovic. Rezolvând această ecuație în raport cu curentul, se obține

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P} \quad (III 172)$$

unde  $P = \exp [nf(E - E_{1/2})/RT]$ . Ecuațiile (III 171) și (III 172) descriu viteza reacției electrochimice (A), al cărei stadiu limită este dat de difuzia substanțelor reactante Ox și Red, așa cum este prezentat în figura III 26.

Pe baza relației (III 167) curentul limită de difuzie a reactantului este direct proporțional cu concentrația sa. Este logic că pentru obținerea curentului, care corespunde procesului faradayic pe picătura de mercur, curentul măsurat experimental este corectat cu un curent rezidual măsurat în soluția ce conține numai fondul electrolitic, deci în absența reactantului. Curentul rezidual reprezintă suma curentului de încărcare, care este datorat prezenței pe suprafața mercurului a stratului dublu electric și a curentului fa-

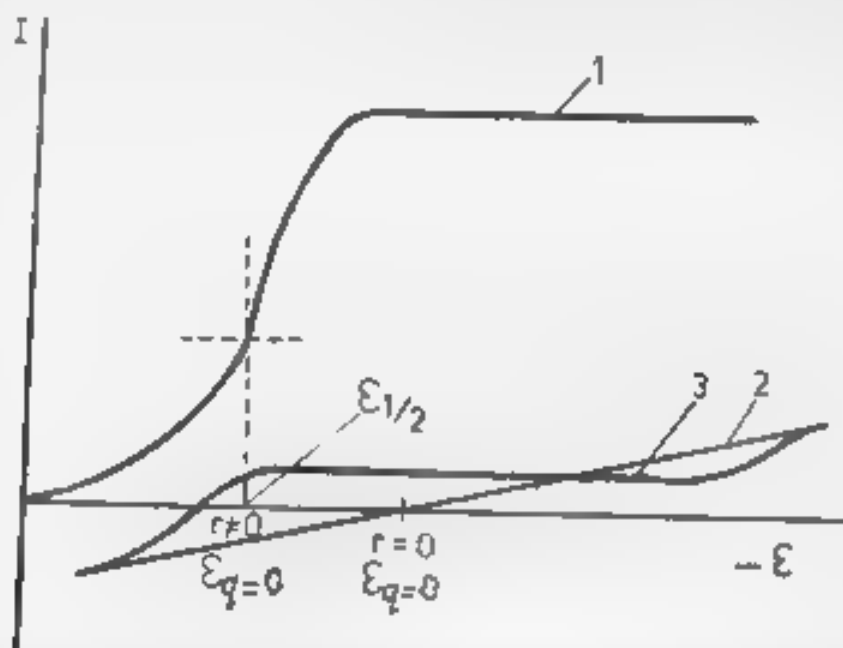


Fig III 26. Dependența curentului electrodului picător de potențial pentru 1 — reacția electrochimică, 2 — curentul de încărcare în soluția sării anorganice, 3 — curentul de încărcare în soluția aceleiași sări cu adaos de substanță organică

radice legat de procesele de reducere sau oxidare ale impurităților care sunt prezente în soluție. La purificarea riguroasă a fondului electrolic de impurități electrochimic active (turne de oxigen și alte substanțe), curentul rezidual de pe electrodul picător de mercur, practic, este egal cu curentul de încărcare. La o valoare dată a potențialului  $\epsilon$ , când densitatea de sarcină  $q = \text{const}$ , curentul de încărcare este egal cu:

$$I_1 = - \frac{d(qs)}{dt} \quad (\text{III.173})$$

După cum rezultă din ecuația de mai sus, curentul polarografic de încărcare este legat de creșterea continuă în timp a suprafeței  $s$  a electrodului picător de mercur. În conformanță cu ecuația (III.173), curentul mediu de încărcare  $I_1$  va fi:

$$I_1 = - \int_0^t I_1 dt = - \frac{qs}{t} \quad (\text{III.174})$$

unde  $s$  reprezintă suprafața măsurată a picăturii de mercur la  $t = \tau$ .

În soluțiile sărurilor anorganice dependența  $I_1$  de potențial are forma curbei 2 din figura III.26. La  $\epsilon_0$ , curentul de încărcare este egal cu zero și se modifică aproape linear o dată cu creșterea potențialului catodic al electrodului. Totuși, unghiul de deviație al dependenței liniare  $I_1 = f(\epsilon)$  la  $q > 0$  și  $q < 0$  este diferit, deoarece capacitatea stratului dublu al mercurului la adsorbția anionilor este mai mare decât la adsorbția cationilor. Dacă în soluția electrolică de fond, în absența oxigenului, se introduce o substanță organică care nu se reduce, dar se adsorbte pe mercur, dependența curentului de încărcare de potențial se modifică în concordanță cu modificarea formei curbei 3 din figura III.26. Prezența curentului de încărcare stabilește limita de concentrație a substanțelor, care poate fi determinată prin metoda polarografică. În cazul metodei polarografice clasice, limita inferioară de concentrație este de  $10^{-5}$  mol/l. În prezent, există polarografe care sunt prevăzute cu dispozitive pentru compensarea linară automată a curentului de încărcare. Totuși, curentul de încărcare nu este strict funcție linară de potențial și la sumarea cu curentul de reducere sau oxidare a impurităților care sunt în soluție dependența polarizării fondului electrolic se complică și mai mult. Din acest motiv, pentru studii exacte, la înregistrarea polarogramelor nu se poate folosi compensarea automată a curentului de fond, ci este necesar să se obțină curba de polarizare a fondului fiecărei soluții și să se corecteze curba de polarizare a reacției electrochimice studiate.

Studiul cineticului de dizolvare al mercurului în soluțiile de reacții electrochimice la electrodul picător de mercur ne indică dependența  $I_d = f(\tau)$ . În același timp, curentul de încărcare  $I_1$ , care apare la electrodul picător de mercur, are o altă dependență de timp (timp de creștere picăturii), știind că:

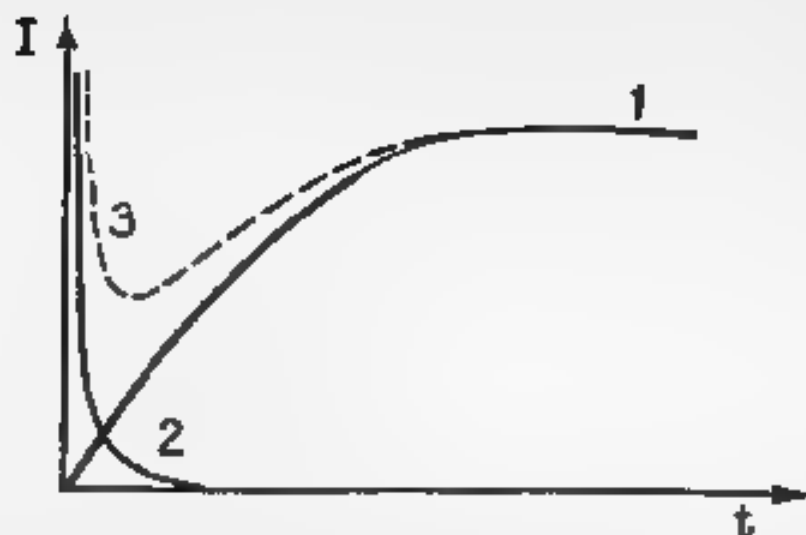


Fig. III.27. Dependența curentului de timpul de creștere al picăturii la  $\varepsilon = \text{const}$ : 1 — curent de difuzie, 2 — curent de încărcare, 3 — curentul total

$$\frac{ds}{dt} = km^{2/3}t^{-1/3} \quad (\text{III.175})$$

expresia pentru curentul de încărcare este:

$$I_t = -km^{2/3}t^{-1/3}q \quad (\text{III.176})$$

Curba dependenței curentului total de timp la potențial constant va fi descrisă de ecuația:

$$I_{\text{total}} = k_1 t^{1/3} + k_2 t^{-1/3} \quad (\text{III.177})$$

În concordanță cu ecuația (III.177), pe curba dependenței curentului total de timpul creșterii picăturii inițial se înregistrează o scădere bruscă, iar apoi creșterea curentului (datorită desfășurării procesului electrochimic), așa cum este prezentat în figura III.27.

Criteriul de bază al naturii curenților polarografici, de difuzie, îl constituie dependența liniară a curentului limită de radicalul înălțimii coloanei de mercur  $h$ , din instalația polarografică ( $h$  reprezintă distanța dintre nivelul superior al mercurului din rezervor și capătul inferior al capilarei electrodului picător de mercur). Dacă la  $\varepsilon = \text{const}$  și concentrație constantă a substanței active se modifică înălțimea coloanei de mercur, atunci concomitent se modifică viteza scurgerii mercurului  $m$  și perioada picurării  $\tau$ , când  $m = kh$ , iar  $\tau = k_2/h$ . Introducând aceste valori în ecuația lui Ilkovič și reunind constantele, obținem

$$\bar{I}_d = k\sqrt{h} \quad (\text{III.178})$$

Dependența liniară indică faptul că natura curentului limită este datorată difuziei.

Ecuația (III.171) a fost introdusă considerând ecuația lui Nernst (III.168), care este aplicabilă dacă nu este încălcat echilibrul sta-

diului descărcare—ionizare. Din acest motiv, pentru demonstrarea faptului că curentul este datorat difuziei, criteriul principal decurge din ecuația (III 171) prin dependența liniară a lui  $\lg \frac{I_d - \bar{I}}{\bar{I}}$  cu panta egală cu  $RT/nF$ . Din valoarea pantei se pot determina numărul de electroni  $n$  ce sunt implicați în reacție. Pentru procesele de electrod, ale căror viteză este limitată de stadiul difuziei, potențialul de semiundă nu depinde de concentrația substanței electrochimic active și se obține una și aceeași valoare  $E_{1/2} \approx E^0$  pentru procesele anodice și catodice, iar dacă în soluție sunt prezente concomitent ambele componente, atunci se obține numai o undă comună.

Când în soluție sunt câteva specii, care se pot reduce, polarograma este reprezentată de o curbă în trepte. Fiecare undă a acestei curbe corespunde reducerii unei anumite specii. Astfel metoda polarografică dă posibilitatea efectuării analizei cantitative și calitative a sistemelor multicomponente.

### III.4.3. Maximele pe curbele polarografice

Pe curbele polarografice, la trecerea de la curba ascendentă la treapta curentului limită, adeseori se observă abaterea curbei de la forma teoretică, prin creșterea bruscă a curentului pe o mică porțiune a curbei urmată de o cădere bruscă. Aspectul unei astfel de curbe este arătat în figura III 28. Apariția acestor maxime este datorată agitației lichidului, provocată de micșorarea suprafeței mercurului. Vom enumera în continuare cauzele care pot provoca mișcările suprafeței mercurului:

- 1) Însuși procesul de curgere a picăturii de mercur din capilară duce la mișcări tangențiale ale suprafeței picăturii;
- 2) Interacțiunea suprafeței încărcate a mercurului cu câmpul

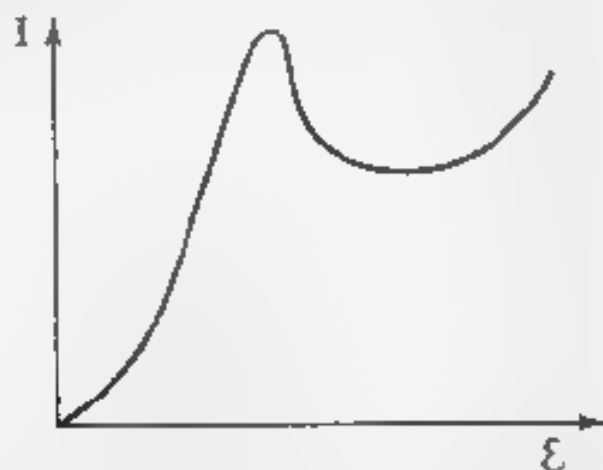


Fig. III 28. Apariția maximului pe curba polarografică

electrod al curentului, după cum au arătat Frumkin și Levici, duce, de asemenea, la mișcări tangențiale ale suprafeței mercurului.

3) Distribuția curentului pe picătura de mercur nu este uniformă, deoarece pereții capilare acoperă partea superioară a picăturii.

Neuniformizarea polarizării duce la tensiuni superficiale diferite pe anumite porțiuni ale picăturii. Aceste diferențe ale valorilor tensiunilor superficiale duc, de asemenea, la mișcări tangențiale ale suprafeței mercurului și prin urmare, la agitare a soluției. Variația potențialului electrodului picător o dată cu variația densității de curent de li, este relativ mică pe porțiunea ascendentă a curbei și crește brusc în momentul trecerii la treapta curentului limită. Corespunzător cu aceasta, cea mai mică variație a densității de curent, în cazul apropierii de curentul limită, va provoca pe curba polarografică o variație bruscă a valorii tensiunii superficiale și o agitare pronunțată la suprafața mercurului. Mișcările provocate de neuniformitatea polarizării și schimbă sensul după ce suprafața mercurului își schimbă semnul sarcinii (la punctul maxim al curbei electrocapilare).

Înstruirea celor trei forme de mișcare conduce la maxime foarte pronunțate care dispar însă atunci când sensul acestor mișcări este diferit. Frumkin și colaboratorii săi au înregistrat curbele  $I=f(t)$  pe mercur la temperaturi mai mari și mai mici cu  $t_C$  decât punctul de congelare al mercurului. În primul caz pe curba  $I=f(t)$  se observă un maxim foarte clar în timp ce în al doilea caz punctul maxim lipsește, ceea ce confirmă valabilitatea ipotezei că maximele apar în urma agitării soluției provocate de mișcările suprafeței mercurului. Introducerea în soluție a substanțelor superficiale active taie maximumul curbei electrocapilare adică uniformizează tensiunea superficială a suprafeței mercurului pe un domeniu considerabil de potențial. O astfel de uniformizare a tensiunii superficiale duce la înlăturarea mișcărilor, datorate neuniformității polarizării și desecori aplatizează complet maximele polarografice. În funcție de cauzele care conduc la mișcările tangențiale la suprafața picăturii de mercur, maximele polarografice pot fi de ordinul 1, 2 sau 3.

#### *III 4 4 Metoda polarografică în condițiile cineticii mixte*

Dacă la un potențial de electrod dat  $\varepsilon = \text{const}$  viteza reacției electrochimice este determinată de stadiul descărcare ionizate atunci densitatea curentului faradaye nu depinde de timp, iar curentul instantaneu al reacției pe electrodul picător de mercur  $I_t =$



$= i_{\infty}$  este proporțional cu timpul la puterea  $2/3$ . De aceea pentru curentul total, în loc de relația (III 177), obținem:

$$I_{total} = k_1 t^{2/3} + k_2 t^{-1/3} \quad (III.179)$$

Astfel, din panta dependenței  $\lg I$  de  $\lg t$ , la valori nu prea mici ale lui  $t$  (când al doilea termen din relațiile (III 177) și (III 179) este m.c.), se pot pune în evidență stadiile lente de difuzie și descărcare—ionizare.

Pe de altă parte, când stadiul limitativ este stadiul descărcare—ionizare și la  $\varepsilon$  const., când densitatea de curent nu depinde de timp, curentul măsurat nu trebuie să depindă de înălțimea coloanei de mercur. Acesta este cel de al doilea criteriu care permite să se diferențieze stadiul difuziei și cel de descărcare—ionizare în condițiile electrodului picător de mercur.

Dacă reacțiile electrochimice de reducere a cationilor sau moleculelor neutre, care au loc pe electrodul picător de mercur, se limitează concomitent prin stadiile de difuzie și descărcare—ionizare atunci ecuația pentru cinetica mixtă deseori se scrie sub forma

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) \quad (III.180)$$

unde

$$\varepsilon_{1/2} = \text{const} + \frac{RT}{\alpha n F} \left( \frac{c_{Ox}^0}{\bar{I}_d} \right) + \left( 1 - \frac{z_{Ox}}{\alpha n} \right) \Psi_1 \quad (III.181)$$

în care  $\alpha$ —coeficientul de transport ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ),  $z_{Ox}$ —sarcina speciei Ox cu considerarea semnului,  $\Psi_1$ —potențialul la suprafața localizării centrelor electrice ale particulelor reactante adsorbite, din care s-a scăzut potențialul ce caracterizează particulele în volumul soluției. Valoarea constantei în expresia (III 181) este corelată cu potențialul standard  $\varepsilon^0$ , constanta de viteză absolută  $k^0$ , a reacției electrochimice și cu valorile absolute ale energiei standard specifice de adsorbție a Ox și Red, notate cu  $g_{Ox}$  și  $g_{Red}$ . Dependența curentului de potențial și în acest caz are formă de undă, de aceea ecuația (III 180) poartă numele de ecuația undei polarografice ireversibile. În condițiile difuziei nestationare la suprafața electrodului picător, această ecuație este aproximativă, dar pe baza unor caracteristici se poate diferenția unda ireversibilă de cea reversibilă. De exemplu panta undei ireversibile la  $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$  este egală cu:

$$-\left( \frac{dI}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon_{1/2}} = \frac{\bar{I}_d \alpha n F}{4RT} \quad (III.182)$$

Valoarea pantei este mai mică decât a undei reversibile, deoarece diferă prin coeficientul  $\alpha < 1$ . Dacă datele experimentale sunt reprezentate în coordonatele  $\varepsilon - \ln[(\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}]$ , se observă o depen-

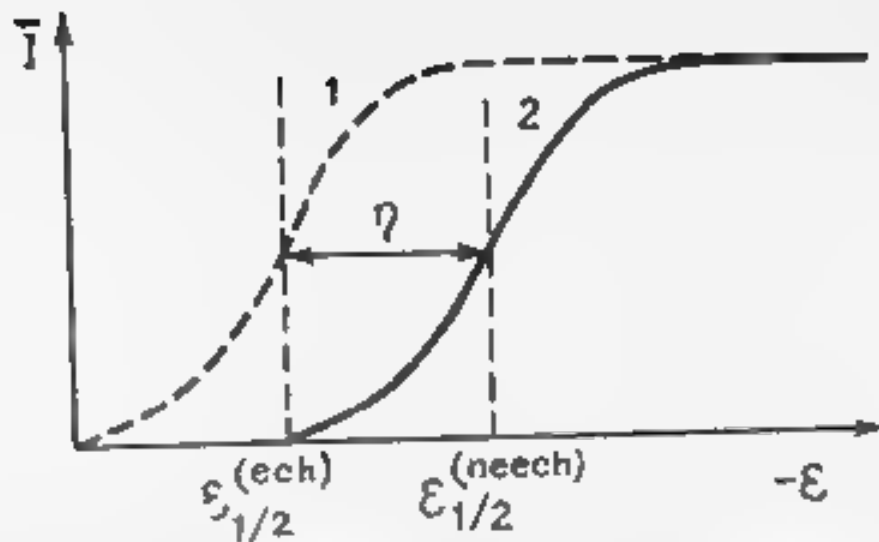


Fig. III 29. Undele polarografice: 1 — reversibilă, 2 — reversibilă.

dență liniară și pentru unde ireversibile, dar panta egală cu  $RT/anF$  în acest caz este mai mare.

Potențialul semnei polarogramei ireversibile al procesului catodic este pronunțat deplasat spre partea negativă, în comparație cu valoarea de echilibru  $E_{1/2}$ , deplasare ce este aproximativ egală cu supratensiunea procesului, așa cum rezultă din figura III 29. Din figura de mai sus se observă că supratensiunea procesului în acest caz se definește ca diferența potențialelor de semnal ireversibil  $E_{1/2}^{(neech)}$  și reversibil  $E_{1/2}^{(ech)}$ . Menționăm că potențialul de semnal al procesului ireversibil nu are o valoare constantă și depinde atât de compoziția soluției, cât și de parametrii instalației: viteza de curgere a mercurului, și perioada picurării. Un exemplu tipic de polarogramă ireversibilă îl constituie unda de reducere a ionilor de oxoniu.

Porțiunile curbilor de polarizare, unde curentul nu depinde de potențial, corespund curentului limită, determinat de viteza transportului de masă. În domeniul minimului pe curbele  $I = f(E)$  unde  $I < I_{lim}$  curentul corespunde cineticii lente, iar pentru căutarea vitezei de reacție, determinată de stadiul lent de descărcare ionizantă, este necesar să se introducă corecția privind polarizarea de concentrație. În soluțiile diluate cu electrolit de fond, când  $q > 0$ , curbele  $I = f(E)$  ale reacțiilor de reducere ale anionilor sunt deformate de maxima polarografică care apare, ceea ce nu permite studiul cineticii acestor procese.

Acțiunea ionilor organici este o lăcășă care este necesară și a proprietății de adsorbție a cationilor anorganici. Cationii anorganici accelerează reacția de reducere a anionilor, iar anionii organici frânează procesul de la electrod. Acțiunea dăruită a ionilor organici adsorbiți indică faptul că influența lor este legată în principal de modificarea potențialului  $\Psi_1$ .

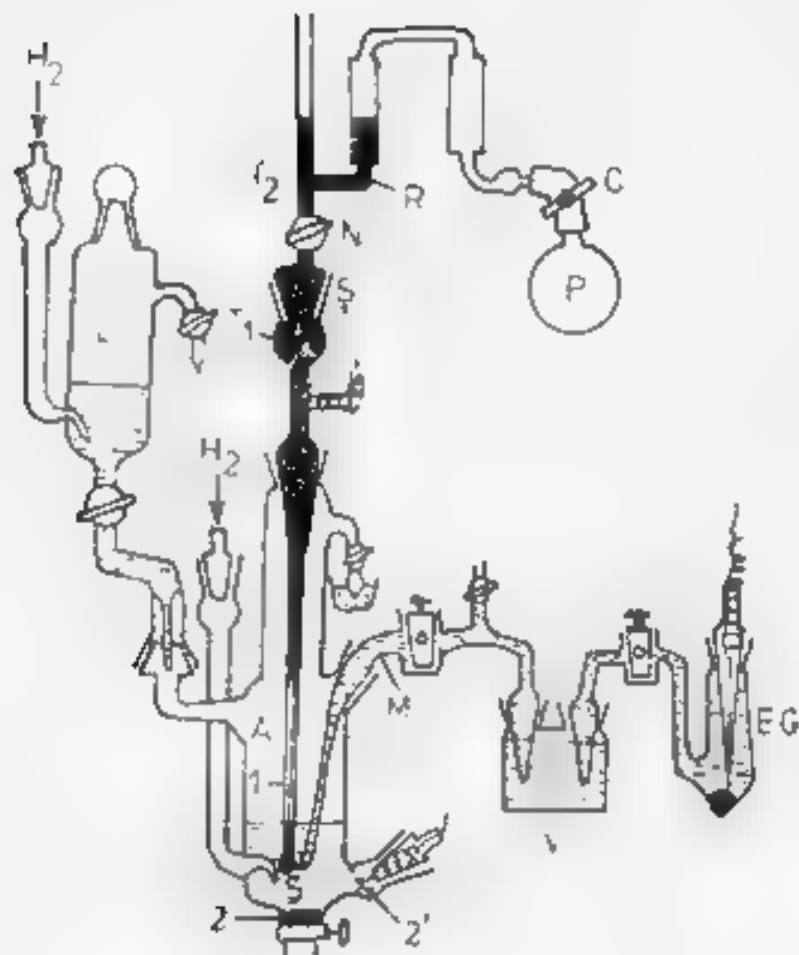


Fig. III. 30. Schema instalației metodei polarografice: A — partea centrală, 1 — capilară,  $T_1$ ,  $T_2$  — tuburi de sticlă, S — șlif, R — rezervor pentru mercur, P — pară de cauciuc, C — clemă, S — picătură, f — fir de platină, 2 — partea inferioară a celulei, 2' — electrod din platină, EC — electrod saturat (1 m de calomel), V — vas cu soluție saturată, L — vas lateral, N — robinet.

### III.4.5. Celula polarografică și metoda obținerii polarogramelor

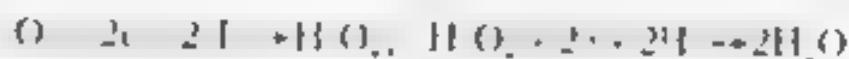
În figura III.30 reprezentăm schema instalației pentru obținerea curbelor de polarizare pe electrodul picător de mercur. În partea centrală A a celulei electrochimice, prin intermediul unui dop șlifat în poziție verticală, se introduce capilara 1 sudată la tubul de sticlă  $T_1$ . Rezervorul cu șlif S, cu ajutorul cărui capilara se unește prin tubul de sticlă  $T_2$  cu rezervorul pentru mercur R. Rezervorul este în legătură printr-un tub de cauciuc cu o pară P. Cu ajutorul acestei pare de cauciuc și clemă C, se poate regla înălțimea coloanei de mercur, deasupra capilarei, folosind timpul necesar formării picăturii.

La înălțime constantă a coloanei de mercur, la capătul capilarei se formează picături de mercur, care la intervale egale de timp (de

câteva secunde) se desprind de capilară și cad în partea inferioară a celulei. Picătura  $S$  a cărei dimensiune crește o dată cu formarea sa până la momentul desprinderii sale, servește ca electrod iar contactul electric se realizează cu ajutorul firului de platina  $I$  care este sudat în tubul de sticlă în care se afla mercur.

La măsurarea curentului care trece prin electrodul picător de mercur, în calitate de electrod auxiliar se folosește sau mercurul de pe partea inferioară a celulei  $Z$ , sau electrodul din platina  $Z'$ . Suprafața acestor electrozi trebuie să fie considerabil mai mare decât suprafața electrodului picător de mercur, pentru a asigura o înclatinare apreciabilă a vitezei reacțiilor electrochimice la electrozii  $Z$  și  $Z'$  și prin urmare polarizarea lor.

Potențialul electrodului picător de mercur se măsoară în raport cu electrodul saturat sau  $1\text{ m de calomel (HCl)}$ . Electrodul de calomel este conectat la partea centrală a celulei printr-o celă electrochimică  $M$  în care se afla soluție de studiat. Pentru eliminarea potențialului de difuzie, între electrodul de calomel și celă electrochimică  $M$  se introduce vasul  $V$  cu soluție saturată de  $KCl$ . Înainte de începerea experimentului soluția de studiat se introduce în vasul lateral  $L$ , și apoi se suflă toate părțile componente ale celulei cu gaz inert pur (hidrogen, azot, argon sau neon), pentru a elimina oxigenul. Timpul de trecere a gazului inert prin soluție și toate celelalte părți ale celulei depinde de construcția sa, volumul său, poziția soluției și poate să varieze în limitele 0,5 - 30 ore. Necesitatea eliminării oxigenului din soluție și electroliza măsurată în atmosferă de gaz inert sunt legate de reducerea oxigenului pe electrodul picător de mercur într-un domeniu larg de potențial. Reducerea oxigenului pe electrodul de mercur decurge în două etape succesive:



care pe polarograma le corespund două unde.

Dupa eliminarea oxigenului din soluție și celula soluția din vasul lateral  $L$  se trece în partea centrală a celulei și sub presiunea gazului se completează cu soluție electrolitică. În timpul obținerii curbelor de polarizare  $I = f(t)$ , nu se mai adaugă gaz prin celula pentru a nu perturba curgerea uniformă a mercurului din capilară. La terminarea măsurătorilor celula se îndepărtează, capilara se spală de câteva ori cu apă bidistilată și capatul aceluia se introduce într-un pahar cu mercur sau apă bidistilată. Robinetul  $V$  se închide pentru întreruperea curenților mercurului. Acest robinet trebuie să fie foarte bine etanșat și ținut cu vasele de vacuum altfel mercurul poate să curgă datorită presiunii mercurului din celula  $M$  și  $L$ . Pentru a evita contactul cu mercurul și a evita contactele cu apă bidistilată în timpul reducerii cantității de oxigen din aer care ar putea pătrunde în celulă.

Pentru măsurarea transportului prin migrație al speciilor care se reduc sau oxidă se numește electrod de fond sau fondul

electrolitic într-o concentrație suficient de mare ( $\approx 1$  m). Ca electrolizi de fond se folosesc săruri ale căror cationi se reduc la valori ridicate ale potențialelor catodice, iar dizolvarea mercurului în prezența anionului sării are loc la valori destul de ridicate ale potențialelor anodice. Alegerea fondului electrolitic determină domeniul potențialelor în care este posibilă determinarea analitică sau studiul cineticii reacției electrochimice. Cel mai frecvent în cantitate de electrolizi de fond se folosesc săruri ale metalelor alcaline și baze de tetraalkilamoniu.

Pentru efectuarea lucrărilor, urmează să se respecte următoarea succesiune a operațiilor:

a) pregătirea soluțiilor de studiat, luând toate măsurile referitoare la puritatea reactivilor și a apei utilizate,

b) spălarea corespunzătoare a tuturor detaliilor celulei polarografice, inițial cu apă, după care cu soluție concentrată caldă de  $H_2SO_4$  de puritate analitică, apoi din nou cu apă și în final cu apă bidistilată;

c) asamblarea celulei și stabilirea înălțimii coloanei de mercur, astfel încât timpul de picurare cu apă bidistilată să fie de 6—7 s,

d) timp de 15 min se suflă hidrogen prin vasul lateral  $L$  și partea centrală a celulei  $A$ ;

e) se închide robinetul dintre părțile celulei  $A$  și  $L$ , în vasul  $L$  se introduce soluția de studiat și timp de o oră se suflă hidrogen pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat;

f) sub presiunea hidrogenului soluția de studiat din vasul  $L$  se trece în partea centrală  $A$  și se completează cu soluția de analizat și partea stângă a chenii electrolitice. În partea dreaptă a acesteia se aspiră soluție saturată de  $KCl$  din vasul  $V$ . Soluția de studiat din celula  $A$  se suflă cu hidrogen timp de 10 min;

g) conectarea celulei la schema de măsurare astfel încât picătura de mercur să fie catod, iar electrodul auxiliar 2 (sau  $2'$ ), anod,

h) folosindu-ne de schema de măsurare, se va înregistra curentul în funcție de potențial în domeniul ales de potențial.

După terminarea experimentului, soluția de studiat se scoate prin intermediul robinetului inferior al părții centrale a celulei, se dezassemblează celula iar capilara după spălare cu apă se pune într-un pahar cu apă bidistilată. Coloana de mercur se aduce la înălțimea celui din rezervor și se închide robinetul, ca mercurul din capilară să nu curgă.

În cadrul acestui capitol se vor propune câteva lucrări în care studiul cineticii proceselor de electrod se bazează pe metoda polarografică: aparatura, modul de lucru și interpretarea datelor experimentale fiind deja expuse.

### Tensiunea de descompunere și potențialul de descărcare

Electroliza unei soluții de electrolit nu are loc într-o măsură apreciabilă decât atunci când tensiunea aplicată celulei de electroliza depășește o anumită valoare minimă, tensiunea la care apar fenomenele vizibile și continue de electroliza se numește tensiune de descompunere electrolitică. Dacă prin celula de electroliza se trece un curent de tensiune foarte mică, electroliza nu poate avea loc un timp mai îndelungat, deoarece la electrozi se descarcă cantități foarte mici din produșii de descompunere electrolitică, se schimbă natura electrozilor și se formează un element galvanic a cărui  $t_e m$  este opusă tensiunii aplicate celulei de electroliză de la sursa de curent exterioară. Prin soluție trece un curent foarte slab, numit curent rezidual, care compensează pierderile de produși datorate procesului de difuzie. Mărind tensiunea, fenomenul se repetă, numai că valoarea curentului rezidual devine ceva mai mare. Când tensiunea aplicată atinge valoarea  $t_e m$  a elementului galvanic format prin acumularea produșilor de descompunere la electrozi, intensitatea crește brusc, electroliza se produce continuu, iar pe electrozi apar cantități vizibile ale produșilor de descompunere. Rezultă, așadar, că tensiunea de descompunere trebuie să fie cel puțin egală cu  $t_e m$  a elementului galvanic format și se calculează cu relația:

$$E = \epsilon_a - \epsilon_k$$

în care  $\epsilon_a$  și  $\epsilon_k$  sunt potențialele de descărcare ale anionului și, respectiv, cationului, acestea reprezentând potențialele minime pentru ca ionul să se descarce în mod vizibil și continuu. Când procesele de la electrozi sunt reversibile, potențialele de descărcare sunt egale sau foarte apropiate de valorile potențialelor de electrod; în cazul când procesele de la electrozi sunt ireversibile, potențialele de descărcare au valori diferite de ale potențialelor teoretice de electrod.

Valori exacte ale tensiunii de descompunere se obțin reprezentând grafic, pe baza datelor experimentale, variația intensității curentului care trece prin soluție în funcție de diferența de potențial aplicată (figura III.31).

Se observă că până la o valoare a tensiunii aplicate, intensitatea crește extrem de puțin, curba fiind aproape paralelă cu axa absciselor și foarte aproape de ea. Aceasta este porțiunea corespunzătoare curentului rezidual, când nu se observă fenomenul de electroliză. La un moment dat intensitatea crește brusc și rapid la valori foarte mici ale tensiunii, această creștere bruscă corespunde apariției la electrozi a produșilor de electroliză. Punctul format la intersecția celor două pante ale curbei tensiune-curent corespunde

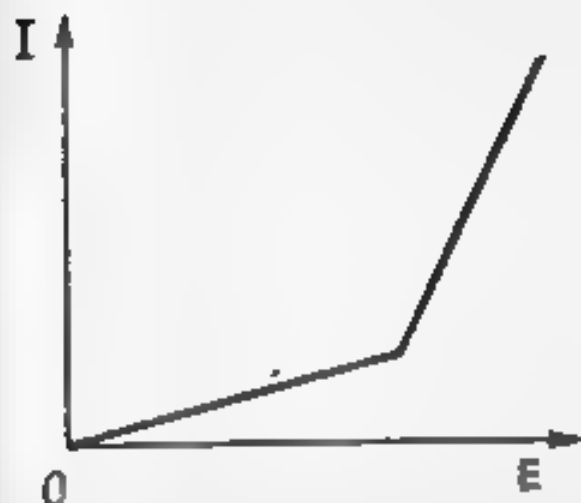


Fig. III 31 Curba tensiun de descom  
punere

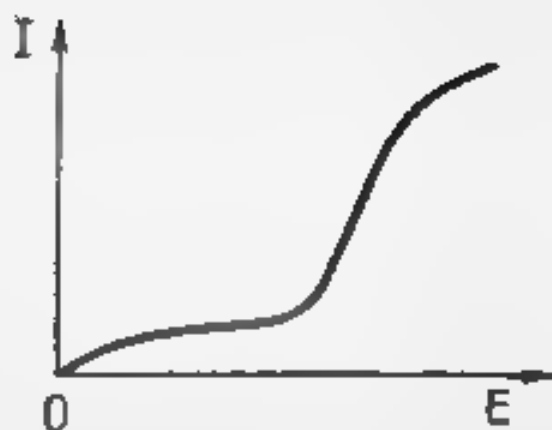


Fig. III 32 Curba de polarizare

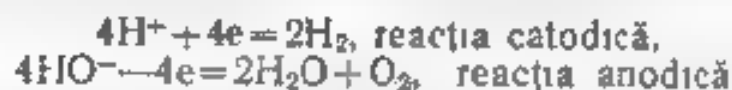
tensiunii de descompunere a soluției respective. Pentru un curent rezidual slab acest punct apare foarte clar, în timp ce la un curent rezidual mai accentuat punctul este atenuat și curba se prezintă rotunjită, în acest caz se consideră ca punct corespunzător tensiunii de descompunere punctul de curbă maximă al curbei tensiune—curent.

Valorile potențialelor de descarcare ale cationilor, respectiv anionilor, se pot determina reprezentând grafic variația intensității curentului care trece prin celula de electroliză în funcție de potențialul catodului respectiv al anodului. Curba obținută este tocmai curba de polarizare și este prezentată în figura III 32. Se observă că o creștere rapidă și continuă a intensității este posibilă numai după ce electrodul a fost polarizat până la o valoare care depășește cu puțin potențialul de echilibru față de ionul care se depune la electrodul considerat.

Polarizarea electrodului se realizează prin aplicarea unei tensiuni de la o sursă exterioară de curent, în funcție de felul polarizării pozitive sau negative, față de potențialul de echilibru, va avea loc dizolvarea metalului ( $M \rightarrow M^+ + e^-$ ) sau dispariția ionilor metalului din soluție ( $M^+ + e^- \rightarrow M$ ).

Multe procese de electroliză sunt conduse în practică utilizând electrozi inerti. Luând ca exemplu electroliza soluției apoase de  $CuSO_4$  cu electrozi inerti are loc numai atunci când se aplică din exterior o tensiune bine determinată. Pentru reducerea cationului catodul trebuie să fie polarizat până la potențialul de echilibru al metalului, iar la anod va avea loc descarcarea ionilor  $HO^-$  ( $4HO^- \rightarrow 4e^- + O_2 + 2H_2O$ ), anodul fiind, de asemenea, polarizat până la atingerea potențialului de echilibru al electrodului de oxigen. Toen la această tensiune minimă, la care este posibilă electroliza cu electrozi inerti, este tensiunea de descompunere, deci egală cu diferența potențialelor de echilibru ale reacțiilor anodice și catodice egale cu tensiunea elementului galvanic format, în cazul dat:  $Cu|CuSO_4|Pt(O_2)|$ .

La electroliza soluțiilor apoase ale multor electroliți ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) are loc descompunerea apei pe baza reacțiilor



Dacă celula galvanică constituită din doi electrozi inert și o soluție apoasă a uneia din sărurile menționate mai sus a fost conectată la o sursă de curent externă aplicând o tensiune mică  $E$  la o intensitate mică de curent după deconectare  $\text{H}_2$  și  $\text{O}_2$  dizolvati sunt adsorbiți pe suprafața oricărui se elementul de celula. Hidrogenul adsorbit este în esență apăsător aplicate și devine egală cu aceasta a saturarea electrozilor cu  $\text{H}_2$  și respectiv cu  $\text{O}_2$ . Din acest motiv azid galvanometrului puțin deviază iar apoi revine la zero. La creșterea tensiunii aplicate din nou se stabilește o stare staționară caracterizată de un grad de saturare mai ridicat și cu atât este mai mare a elementului galvanic format, însă această creștere nu este nelimitată. Când tensiunea aplicată atinge valoarea de schimbare  $E_m$  a elementului galvanic format adsorbția gazelor se întrerupe, ele parasind electrozii (presiunea lor a devenit egală cu presiunea atmosferică). Observându-se apariția bulilor de gaz. Curba  $I=f(E)$  crește brusc, adică prin celulă începe trecerea curentului ( $E > E_{\text{des}}$ ). Tensiunea de descompunere a unor astfel de electroliți nu depinde de compoziția soluției, adică a tensiunea de descompunere a apei nu depinde de pH-ul soluției ceea ce se poate obține utilizând ecuația lui Nernst pentru potențialele electrozilor de hidrogen și oxigen. Tensiunea a unui astfel de element este de 1,23 V.

La descompunerea sărurilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase ce conțin oxigen ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de asemenea are loc descompunerea apei, dar tensiunea de descompunere a lor este mai mare decât în cazul acizilor și bazelor. Aceasta se explică prin aceea că în procesul de electroliză soluția din apropierea catodului se alcalinizează iar în apropierea anodului se acidulează adică în apropierea electrodului de hidrogen scade iar în apropierea electrodului de oxigen crește.

Experimental se va determina tensiunea de descompunere a următorilor electroliți:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  și  $\text{KNO}_3$ . Lista aia de lucru care se va utiliza este prezentată în figura III.33. Se vor prepara soluții de coteconcentrație recomandate de cadrul didactic după care în celula de electrozilor se introduce în celulă de electrozilor prin care va trece curent electric apoi se măsoară tensiunea aplicată la electrozii din 0,2 în 0,2 V până la 1 V și apoi din 0,1 în 0,1 până la 2 V notând valorile corespunzătoare ale intensității curentului. După experimentul în celula de electrozilor se măsoară tensiunea pentru fiecare valoare a intensității curentului existent în celula de catod, respectiv anodul celulei de electrozilor și electrodul de calomel saturat calculându-se potențialul electrodului considerat.



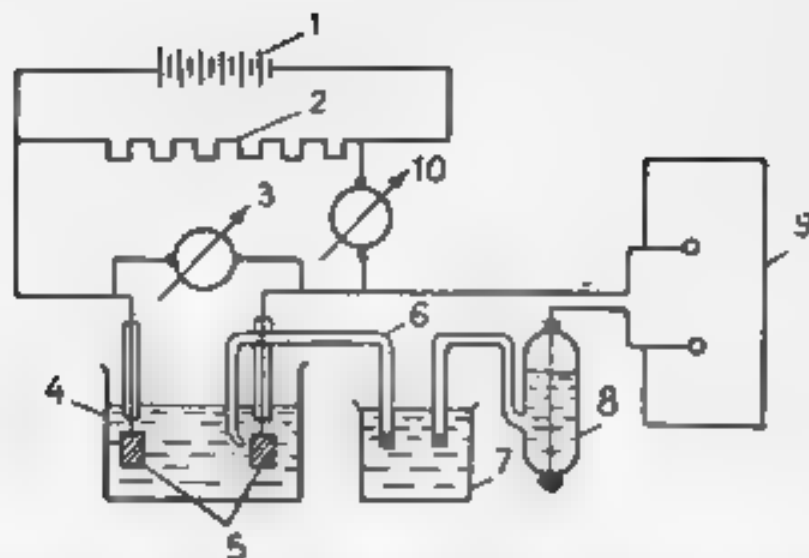


Fig. 11.33 Schema instalației pentru determinarea tensiunii de descompunere și a potențialului de descărcare: 1 — sursă de curent continuu, 2 — reostat, 3 — voltmetru, 4 — celulă de electroliză, 5 — electrozi de nichel, 6 — punte electrolitică, 7 — vas ce conține KCl, 8 — electrod de calomel saturat, 9 — potențiometru

Rezultatele se vor prezenta sub forma tabelului

$E, V$	$I, mA$	$E, V$	$\epsilon_c$	$\epsilon_a$
--------	---------	--------	--------------	--------------

Cu ajutorul datelor obținute:

— se reprezintă grafic variația tensiunii  $E$  în funcție de intensitate, din care se determină tensiunea de descompunere a electrolitului;

— se trasează curbele de polarizare, reprezentând variațiile potențialului catodic  $\epsilon_c$ , respectiv anodic  $\epsilon_a$ , în funcție de intensitate, și se determină potențialele de descărcare

Deoarece punctul unghiular nu este prea clar când la electrod se degază un gaz, se consideră ca punct al tensiunii de descompunere, respectiv al potențialului de descărcare potențialul corespunzător punctului de intersecție al tangențelor duse la cele două ramuri ale curbei

## Lucrarea 2

Studiul dependenței curentului limită de difuzie de concentrația speciei ce se reduce

Se vor trasa curbele dependenței  $\bar{I} = f(c)$  în soluție de KCl 1 m cu adaos de  $PbCl_2$  de concentrații:  $2,5 \cdot 10^{-4}$  m,  $10^{-4}$  m,  $10^{-3}$  m și soluții de  $Na_2SO_4$  0,5 m cu adaos de  $CdSO_4$  de concentrații

$10^{-4}$  m,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  m;  $5 \cdot 10^{-4}$  m. Se pot lua în studiu și alte sisteme.

Dupa scăderea curentului de încărcare înregistrat în soluția cu fondul electrolitic corespunzător, se construiește graficul dependenței  $\bar{I}_d$  în funcție de concentrația cationului ce se reduce, se compară valorile experimentale  $\bar{I}_d$  cu cele calculate pe baza ecuației lui Ilkovič. Se trasează polarograma în coordonate semilogaritmice, se determină  $\epsilon_2$  și panta dependenței liniare  $\epsilon = f(\ln[(\bar{I}_d - \bar{I}_1)/\bar{I}_1])$ .

### Lucrarea 3

Studiul dependenței curentului limită de difuzie de înălțimea coloanei de mercur și timpul de viață al picăturii

Determinările se realizează în soluții de sulfat de sodiu de concentrație 0,5 m în care s-a adăugat sulfat de cadmiu și a cărui concentrație este  $2,5 \cdot 10^{-4}$  m, sau în soluții de KCl—1 m în care s-a adăugat  $\text{PbCl}_2$  a cărui concentrație este  $2,5 \cdot 10^{-4}$  m.

La  $\epsilon = \text{const.}$  se construiește graficul dependenței  $\bar{I}_d$  de  $h^{1/2}$  și  $\ln \bar{I}_d$  în funcție de  $\ln t$ .

### Lucrarea 4

Studiul cineticii descărcării ionului  $\text{H}_3\text{O}^+$  pe electrodul picător de mercur

În această lucrare se va studia forma undei polarografice ireversibile. Curbele de polarizare se vor trasa pentru soluții de  $10^{-3}$  mHCl + 1 mKCl sau  $2 \cdot 10^{-3}$  mHCl + 1 mKCl.

Se construiește polarograma în coordonate semilogaritmice, se determină  $\epsilon_1, \epsilon_2$  și panta dependenței liniare  $\epsilon$  în funcție de  $\ln[(\bar{I}_d - \bar{I}_1)/\bar{I}_1]$ .

### Lucrarea 5

Influența structurii stratului dublu electric asupra vitezei de descărcare a ionilor  $\text{H}_3\text{O}^+$

Se trasează curbele de polarizare în soluțiile de:  $10^{-3}$  mHCl +  $x$  mKCl, unde  $x = 1; 0,1; 0,01$ .

Se determină  $\epsilon_2$  pentru soluțiile studiate. Soluțiile de KCl pot fi înlocuite cu soluții de KBr.

## Lucrarea 6

### Influența prezenței și absenței oxigenului asupra curbelor polarografice

a) Se vor trasa curbele de polarizare în soluții de KCl sau  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , care se găsesc în contact cu aerul. Determinările se efectuează în soluții în care fondul electrolitic este 1 m KCl sau 0.5 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , din care nu s-a eliminat oxigenul dizolvat din aer. Pe polarograme se vor observa două unde de aceeași înălțime, dar cu  $\tau_{1/2}$  diferiți, care se referă la cele două stadii de reducere a oxigenului pe electrodul de mercur.

b) Se vor trasa curbele de polarizare în soluții 1 m KCl sau 0.5 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , după ce o oră s-a trecut hidrogen prin instalație. Deci în acest caz se obțin curbele de polarizare pentru aceleași soluții de la punctul a), dar după eliminarea oxigenului din soluție. Menționăm că soluția se va introduce de la bun început în partea centrală A a celulei polarografice.

Se vor explica datele experimentale ale dependenței  $\bar{I}$  de  $\epsilon$ .

### III.4.6. Studiul cineticii electrochimice pe electrodul disc rotitor

În finalul acestui capitol se va prezenta foarte pe scurt o altă metodă de studiu al cineticii proceselor electrochimice, care constă în utilizarea electrodului în formă de disc rotitor, introdus în tehnica electrochimică de Levici. Electrocul în formă de disc rotitor este prezentat în figura III.34.

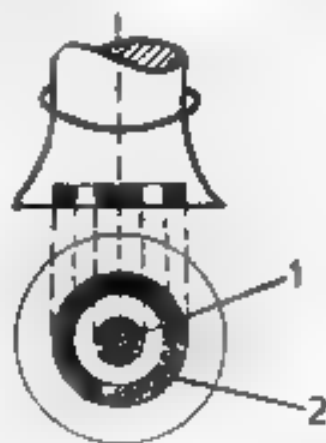


Fig. III.34 Electrodul în formă de disc rotitor. 1 — disc metalic, 2 — bloc din teflon, săgețile punctate indică fluxul lichidului produs de rotație.

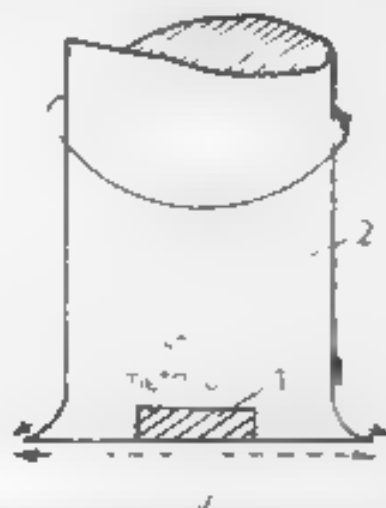


Fig. III.35 Schema asamblajului disc rotitor. 1 — discul, 2 —inel rotitor.

Metoda permite folosirea unui electrod solid pentru măsurători care de obicei erau făcute cu electrodul picător de mercur și se reduce la folosirea unui disc rotitor în jurul centralului sau având una din fețe expuse către soluție. Datorită rotirii soluția este pusă în mișcare scurgându-se pe suprafața discului. Agitarea soluției ca ajutorul electrodului disc rotitor mărește viteza acumulării reacției. În schimb, în cazul electrodului solid de aceeași compoziție ca electrodul picător de mercur, electrodul disc rotitor posedă un avantaj foarte important și anume acela că cu ajutorul lui se pot determina vitezele reacțiilor electrochimice mai rapide. În afara de acest lucru electrodul disc rotitor permite studiul cinetic al reacțiilor electrochimice pe metale solide ceea ce este de o însemnată deosebită în rezolvarea multor probleme teoretice și practice ale electrochimiei.

Rezolvarea matematică a problemei difuziei convective prin metoda electrodului disc rotitor, conduce la următoarea expresie a densității curentului limită de difuzie:

$$i_d = 0,62 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c^0 \quad (\text{III } 183)$$

unde  $\omega$  este viteza unghiulară a discului,  $\nu$  — viscozitatea cinematică a soluției, celelalte marimi din ecuație având semnificația cunoscută. În relația (III 183) coeficientul 0,62 corespunde dimensiunilor  $[i] = \text{A m}^2$ ,  $[D] = [\nu] = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $[c] = \text{mol m}^{-3}$  și  $[\omega] = \text{rad s}^{-1}$ . Din relație se observă că  $i_d$  este independentă de timp, pe lângă aceasta ea este foarte stabilă și poate fi ușor calculată. Cu electrodul disc rotitor se pot studia atât reacții catodice cât și anodice dacă metalul din care se confecționează este judicios ales.

O astfel de realizare a lui Franken și Levicki a constituit ansamblul disc rotitor — inel concentric fixate pe același suport inert de masă plastică, prezentat în figura III 35.

Dacă pe discul rotitor se desfasoară o reacție de electrod care are ca eventuale speții intermediare adsorbite pe disc vor fi proiectate în afară pe inelul exterior. Polarizând inelul la valori potrivite, este posibilă atragerea intermediarilor și înregistrarea lor sub formă de curent corespunzător reacției de electrod pe care ei o suferă pe electrodul inert. Metoda este valoroasă și datorită faptului că permite obținerea de informații asupra radicalilor prezenți pe suprafaa electrodului, dar care sunt puțin și slab adsorbiți pe acesta. Identificarea intermediarilor constituie o etapă importantă în determinarea mecanismelor în vederea elucidării mecanismului de reacție.

## BIBLIOGRAFIE

1. M. Z. Bazant și G. R. Ridd, în O. M. Introducere în chimie fizică, Vol. IV Electrochimia, București, 1986.
2. G. R. Ridd și E. Constantinescu, în Electrochimie și corozii, București, 1982.
3. O. M. Z. Bazant, Chimie fizică Electrochimie, București, 1974.
4. Damaskin B. B., Petrii O. A. Electrochimia M., 1987.
5. B. V. L. O. M. Ridd și A. A. A. Modern Electrochemistry, Vol. 1 și 2 London, 1970.

6. *Framkin A. N., Damaskin B. B.* Modern Aspect of Electrochemistry Vol. 3. London, 1964.
7. *Stokes R. H., Milles R.* Viscosity of Electrolytes and Related Properties, Oxford, 1965
8. *Delahay P.* Double Layer and Electrode Kinetics. Interscience, New-York, 1965
9. *Damaskin B. B.* Praktikum po elektrokimii M., 1991
10. *Bates R. G.* Techniques of Electrochemistry Vol. 1 New York, 1972
11. *Mohilner D. M.* Electroanalytical Chemistry Vol. 1 London, 1966.
12. *Rock P. A.* Electrochemical Cells, in Special Topics in Electrochemistry Amsterdam, 1977
13. *Facsko Gh.* Tehnologie electrochimică Bucureşti, 1969
14. *Firoiu C.* Tehnologia proceselor electrochimice. Bucureşti 1983.
15. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova M., 1975.
16. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreazova M., 1986.

## Secțiunea IV

# CHIMIE COLOIDALĂ

---

### Capitolul IV.1

## NOȚIUNI INTRODUCTIVE

### IV.1.1. Obiectul chimiei coloidale.

#### Caracteristica generală a sistemelor disperse

Chimia coloidală este o ramură a chimiei care studiază proprietățile fizico-chimice și mecanice ale sistemelor disperse.

Sistemele disperse sunt constituite, cel puțin, din două faze: faza dispersată discontinuă, numită dispersoid, și faza dispersantă, continuă, numită mediu de dispersie.

Suprafața unității de volum (sau de masă) a fazei disperse se numește suprafață specifică. Ea se obține prin înmulțirea inversului celei mai mici dimensiuni liniare a particulei dispersoidului,  $1/a$  cu constanta de proporționalitate  $K$  dependentă de forma geometrică a particulei:

$$s = K \frac{1}{a} = KD$$

unde  $D = \frac{1}{a}$ ,  $m^{-1}$ , se numește grad de dispersie.

În conformitate cu relația de definiție, suprafața specifică a fazei disperse precum și suprafața de separație interfazică a sistemului dispers, numită interfață, cresc o dată cu mărirea gradului de dispersie.

Suprafața interfazică, având o valoare considerabilă, determină proprietățile esențiale ale sistemelor disperse. Prin urmare, sistemele disperse nu pot fi tratate fără fenomenele generale de suprafață prin care se manifestă. Drept consecință, în sensul ei larg, chimia coloidală se definește ca fizico-chimia sistemelor disperse și a fenomenelor de suprafață.

Există diferite criterii după care se clasifică sistemele disperse. În funcție de dimensiunea liniară minimă a particulei fazei disperse ( $a$ ), sistemele disperse pot fi împărțite în trei grupe: sisteme cu grad mic de dispersie (dispersii grosiere), sisteme cu dispersie coloidală și sisteme cu dispersie moleculară sau ionică, care re-

prezintă soluții reale. Ultimele se formează spontan în urma procesului de dizolvare și sunt termodinamic stabile

Prima grupă de sisteme disperse eterogene și microeterogene (suspensii, spume, emulsii) cuprinde particule cu dimensiunile  $10^{-7}$  -  $10^{-4}$  m, care pot fi observate cu ochiul liber sau la microscopul obișnuit

O poziție intermediară între dispersiile grosiere și cele moleculare ocupă dispersiile coloidale, ultramicroeterogene cu dimensiunile particulelor cuprinse între  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  m și care nu sunt vizibile la microscopul obișnuit, ci numai la ultramicroscop și microscopul electronic

Chimia coloidală studiază sistemele disperse micro- și ultramicroeterogene. Sistemele cu dispersie moleculară sunt omogene și, prin urmare, pentru ele termenul de suprafață de separație își pierde sensul.

**Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare a fazelor componente**

Tipul sistemului după mediul de dispersie (în paranteze)	Faza dispersă	Interfața caracteristică sistemului coloidal	Denumirea sistemului și exemple
Lichid (l)	Gazoasă	g—l	Emulsie gazoasă, spumă
	Lichidă	l—l	Emulsie lichidă (lapte, frișcă, creme)
	Solidă	s—l	Suspensii, soluții coloidale
Solid (s)	Gazoasă	g—s	Aeroge, spuma solidă (bureți, prașcă ponce, geluri uscate, sisteme capilare)
	Lichidă	l—s	Logeluri (incluziuni minerale)
	Solidă	s—s	Sol solid (sticlă colorată, aliaje)
Aerosoli (g)	Lichidă	l—g	Aeroemulsie (ceață, nori)
	Solidă	s—g	Aerosuspensie (fum, praf)

Pornind de la cele trei stări de agregare ale fiecăreia din cele două faze care formează sistemul coloidal gazoasă (g), lichidă (l) și solidă (s), sistemele disperse pot fi subîmpărțite în 8 clase

Soluții lichide în care mediul de dispersie este apa se numesc hidrosoli, iar în care mediul de dispersie este un lichid organic se numesc organosoli

Termenul «coloid» a fost introdus de către savantul englez Thomas Graham în 1861 pentru substanțele care nu difundă prin membrane semipermeabile de tipul proteinelor, cleiului, amidonului și derivă de la denumirea grecească «colla», care înseamnă clei

Th. Graham împarte substanțele în două clase: cristalizi și coloizi, primele, ca sărurile minerale, având capacitatea de a forma soluții reale, ale căror particule dispersate (moleculele și ionii), difuzează cu ușurință, străbat membranele semipermeabile și se pot separa ușor în cristale. În cazul coloizilor capacitatea de a cristaliza este mică, particulele dispersate difuzează încet, iar la evaporarea mediului de dispersie apare ceva asemănător celiurilor.

În 1907 P. P. Weernan a demonstrat universalitatea stării coloidale a substanțelor. Cercetările anterioare au arătat posibilitatea de a obține nu numai coloizi tipici, ca albașul în formă de cristale, dar și mulți cristalizi tipici cum ar fi sarea de bucătărie, au fost obținuți în stare coloidală. În funcție de mediul de dispersie, una și aceeași substanță poate fi adusă în stare cristalină sau coloidală. De exemplu, săpunul dizolvat în alcool etilic formează o soluție reală, iar dizolvat în apă formează o soluție coloidală pe care clorura de sodiu invers.

După modul de interacțiune dintre moleculele mediului de dispersie și particulele fazei disperse, sistemele coloidale au fost clasificate în liofile și Hofobe (cuvintele grecești «lio» înseamnă dizolv, «fils» — iubesc, «fobs» — frică).

Cercetările ulterioare au confirmat că soluții liofile reprezintă soluții reale ale compuşilor macromoleculari, adică sisteme omogene care pot fi obținute prin aducerea în contact a mediului de dispersie cu faza dispersă față de care are afinitate. Aceste sisteme sunt termodinamic stabile, spre deosebire de soluții Hofobi, care se caracterizează prin insolubilitatea fazei disperse în mediul de dispersie și sunt sisteme eterogene instabile din punct de vedere termodinamic. Constituind soluțiile coloidale propriu zise, soluții Hofobi se caracterizează prin independența geometrică a particulelor dispersoidului, fiind numite dispersii corpusculare incoerente cu grad înalt de dispersie. Sistemele caracterizate prin unirea particulelor dispersoidului în urma unui proces de structurare, creează sisteme coloidale coerente și posedă o vastă suprafață interfațială.

Unitatea cinetică și structurală a soluțiilor coloidale Hofobe nu este ionul sau molecula, ci un agregat alcătuit dintr-o aglomerație de molecule și ioni cu o organizare superioară munită mică. Pornind de la faptul că particulele coloidale (sferice, ace, discuri, fibre etc.) pot avea forme deosebite H. Staudinger consideră că e mai corect a caracteriza particulele dispersoidului prin numărul de atomi sau de molecule (circa  $10^3 - 10^4$ ) din care sunt constituite.

Soluțiile reale ale compuşilor macromoleculari au proprietăți asemănătoare soluțiilor coloidale propriu zise, macromolecula având dimensiuni apropiate de cele ale coloizilor, întrucât cauza sunt similare în cadrul câmpului coloidal. Aceste sisteme se caracterizează printr-o interacțiune puternică dintre moleculele mediului de dispersie și a fazei disperse având drept consecință solvatarea intensă a macromoleculelor.

O categorie aparte alcătuiesc coloizii micelari de asociație (semicoloizi), care la concentrații mici formează soluții omogene, iar



la concentrația mare, se caracterizează prin asocierea moleculelor în particule similare celor coloidale

Pentru a clasa un sistem dispers în cadrul sistemelor coloidale, este necesară existența unei interfețe apreciable între mediul de dispersie și faza dispersă și de o asemenea organizare a ei încât componentele sistemului dispers să nu fie independente

Molecula de suprafață, la suprafeța de separație a componentelor, se caracterizează prin proprietăți deosebite față de moleculele din interiorul fazelor. Prin urmare, sistemele coloidale fiind în afara celor două faze de fază și a treia — faza superficială, care determină proprietățile caracteristice ale sistemului și, în special, stabilitatea lui

Gradul de dispersie și suprafața interfațială cresc evident o dată cu trecerea de la sistemele grosier dispersate la cele ultramicroheterogene tipice coloidale și ca urmare are loc creșterea energiei libere a sistemului. De aceea din punct de vedere termodinamic, sistemele coloidale sunt instabile. În conformitate cu principiul II al termodinamiei, stabilitatea sistemului crește atunci când energia liberă tinde spre o valoare minimă. Aceasta stare se poate realiza prin unirea spontană a particulelor dispersoidului în agregate mai mari, ceea ce duce la micșorarea suprafeței și energiei interfațale, neconferind însă stabilitate sistemului coloidal, care se va distruge în urma micșorării stabilității cinetice prin precipitarea fazei disperse. De aceea pentru micșorarea excesului de energie superficială la obținerea sistemului coloidal pe lângă faza dispersă și mediul de dispersie, se adaugă un al treilea component — stabilizatorul, care, adsorbându-se pe suprafața particulelor dispersoidului, micșorează energia superficială liberă și împiedică coagularile lor

Mecellele, de regulă, nu o structură și o compoziție variabilă nu numai din cauza compoziției polidisperse a sistemului coloidal, ci și din cauza că raportul stoechiometric dintre substanța dispersoidului și a stabilizatorului nu este strict determinat și deci sistemele coloidale sunt ireproductibile.

Soluțiile reale ale compusilor macromoleculari reprezintă sisteme termodinamic reversibile, care și păstrează stabilitatea agregată într-un sistem bicomponent în absența stabilizatorului

Sistemele coloidale se întâlnesc în cele mai variate ramuri ale industriei chimice și au uneori în industria textilă, în moștră hârtieră și lemn, a coloranților și coloranților, farmaceutică, fotografică, alimentară a săpunului și detergenților etc. Știința despre coliziune are o largă aplicare în biologie, în agricultură și agrologia științifică și genetică în rezolvarea problemelor ecologice. În industria chimică de aplicare, teoria chimiei coloidale a contribuit la elaborarea proceselor tehnologice și la perfecționarea lor

Cunoașterea metodelor experimentale de cercetare a sistemelor coloidale este indispensabilă unei pregătiri temeinice a specialistului

## FIZICO-CHIMIA SUPRAFEȚELOR

### IV.2.1 Fenomene superficiale generale

#### IV.2.1.1 Particularități suprafețelor de separație Termodinamica stratului superficial

O caracteristică fizico-chimică de bază a sistemelor disperse este suprafața de separație interfațială deoarece aici și au loc forțele de interacțiune cu mediul înconjurător care determină proprietățile sistemelor coloidale. Atunci când raza particulelor fazei disperse a unui sistem coloidal constituie  $10^{-8}$  -  $10^{-4}$  m, aproximativ jumătate din numărul total de molecule sunt superficiale. Tocmai de aceea studiul proprietăților superficiale ocupă un loc central în chimia coloizilor.

Fenomenele de suprafață includ toate efectele legate de caracteristicile fizice a moleculelor stratului superficial față de moleculele din interiorul fazei.

Moleculele din interiorul unui lichid fiind înconjugate de un mediu izotrop, suferă atracții egale simetrice în toate direcțiile, deci rezultanta forțelor de interacțiune pentru o moleculă din interiorul lichidului, este nulă. Suprafața de separație dintre două faze este întotdeauna anizotropă, din care motiv rezultanta forțelor intermoleculare a unei molecule de gaz este orientată de-a suprafața de separație. Într-un lichid dintr-o moleculă superficială sunt atrase spre interior. De aici mai rezultă că orice suprafață de separație dintre faze în stare de echilibru spontan, va se micșora, iar la extinderea suprafeței se cere consum de energie.

Lucrul mecanic necesar la creșterea unei unități de suprafață a unei faze se numește tensiune superficială  $\sigma$ :

$$\sigma = W/s$$

Tensiunea superficială nu poate fi de altă natură decât forța care tinde să micșoreze suprafața acțiunii tangențiale la suprafața de separație și care este egală cu forța de coeziune a perimetrului lichidului. Dacă forța de coeziune este notată cu  $F$ , atunci tensiunea superficială în sistemul internațional de unități (SI) se va exprima în newtoni pe metri:

$$[\sigma] = \frac{[forță]}{[suprafață]} = \frac{[N]}{[m^2]} = \frac{N}{m}$$

Tensiunea superficială este o forță moleculară bidimensională, care se poate prezenta în forma a unei a doua etape în restarea treptată a coeziunii moleculare. De aici rezultă micșorarea tensiunii de vapori în funcție de creșterea temperaturii și a suprafeței.

Tensiunea superficială poate fi definită și conform conceptului termodinamic prin intermediul funcțiilor termodinamice. La tratarea termodinamică a parametrilor energetici ai stratului superficial sunt utilizate 2 metode a exceselor superficiale, elaborația de Gibbs, și cea a «stratului superficial cu grosime finită».

Pentru un sistem eterogen ideal format din fazele  $\alpha$  și  $\beta$  energia internă  $U_{id}$  se va prezenta prin relația:

$$U_{id} = U_{\alpha} + U_{\beta}$$

Pentru sistemul real  $U_r = U_{\alpha} + U_{\beta} + U_s$  unde  $U_{\alpha}$  și  $U_{\beta}$  sunt energiile interne ale fazelor  $\alpha$  și  $\beta$ ,  $U_s$  — excesul energiei interne a stratului superficial exprimat prin diferența  $(U_r - U_{id})$ .

Prin diferențe analoge putem nota excesul superficial referitor la celelalte funcții termodinamice  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $S$ , demonstrând valabilitatea ecuațiilor termodinamice pentru stratul superficial. Avântajul metodei exceselor superficiale constă în evitarea utilizării mărimii  $\delta$ , care reprezintă grosimea stratului superficial (figura IV.1).



Fig. IV.1. Schema stratului superficial la limita de separație a fazelor  $\alpha$  și  $\beta$ .

În figura IV.1  $S_1S_2$  reprezintă granița de separație iar  $\delta$  este o mărime reală de ordin molecular determinată cu aproximație atât prin metode experimentale cât și prin calcul.

Conform relației ambelor principii ale termodinamicii, pentru excesul energiei interne a stratului superficial avem

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq \quad (IV.1)$$

unde  $\mu_i$  — potențialul chimic al componentului  $n_i$ ,  $\phi$  — potențialul electric al suprafeței;  $q$  — sarcina suprafeței. Formula nu prevede variația tensiunii superficiale cu modificarea curburii suprafeței, care se ia în considerație în cazuri concrete. Excesul energiei superficiale este obținut prin diferența  $U_r - U_{id}$ , este exprimat prin aceeași relație funcțională a parametrilor termodinamici, redată de formulele fundamentale ale termodinamicii. Pentru o suprafață în afara câmpului electric, variațiile elementare ale energiei și entalpiei libere se vor exprima respectiv prin relațiile

$$dF = -SdT - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i \quad (IV.2)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i \quad (IV.3)$$

de unde

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_1} = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, n_1} \quad (\text{IV } 4)$$

deo.  $\sigma$  este derivata parțială a oricărui potențial termodinamic față de suprafață la menținerea constantă a parametrilor naturali corespunzători și a compoziției sistemului.

Potențialul termodinamic  $G$  al stratului superficial poate fi exprimat prin produsul dintre suprafață și potențialul termodinamic al unei unități de suprafață  $G = G_s s$ , de unde

$$\left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P} = G_s \left( \frac{\partial s}{\partial s} \right) + s \left( \frac{\partial G_s}{\partial s} \right) = G_s + s \frac{\partial G_s}{\partial s} \quad (\text{IV } 5)$$

Este evident că numai în cazul substanțelor individuale  $\left( \frac{\partial G}{\partial s} \right) = 0$ , deoarece pentru soluții variația suprafeței duce la variația compoziției stratului superficial și  $\frac{\partial G}{\partial s} \neq 0$ . Deci tensiunea superficială este egală cu potențialul termodinamic al unei unități de suprafață numai pentru substanțele individuale.  $\sigma = G_s$ , la  $P$  și  $T$  const.,  $\sigma = F_s$ , la  $V$  și  $T$  const. Pentru sisteme condensate  $G_s = F_s$ , și  $\sigma$  se definește de obicei pentru  $V(P)$  și  $T$  const.

Fie  $F$  energia liberă a unei faze și  $V$  volumul acesteia. Densitatea  $\rho$  a energiei libere va fi  $\rho = \frac{dF}{dV}$ . În interiorul fazelor, valorile den. tăților energiei libere sunt mărimi constante  $\rho_\alpha$  și, respectiv  $\rho_\beta$ . Dar pe măsură ce ne apropiem de suprafața de separație,  $\rho_\alpha$  și  $\rho_\beta$  cresc mereu, datorita apariției energiei libere de interacțiune a fazelor care este maximă atunci când atingem suprafața geometrică de separație. Grosimea stratului superficial format prin contribuția fazelor  $\alpha$  și  $\beta$  va fi  $\delta = h_1 + h_2$  (figura IV 2).

Notând prin  $N$  numărul de molecule din unitatea de volum a unei faze (fie  $\alpha$ ), mărimea  $\Phi = \frac{d\rho}{dy} \frac{1}{N}$  va reprezenta derivata den. tății energiei libere în raport cu distanța, exprimând valoarea forțelor intermoleculare necompensate ale unei molecule. Evident, în interiorul fazelor  $\frac{d\rho}{dy} = 0$ , ( $\Phi = 0$ ), deoarece rezultanta forțelor intermoleculare este nulă. Mărimea  $\Phi$  când ne apropiem de suprafața de separație crește de-a lungul grosimii lui  $h_1$  și deci excesul energiei libere pentru o moleculă din stratul superficial al fazei  $\alpha$  va fi exprimat prin integrala:

$$q = \int_h^0 \Phi dy = \Phi h \quad (\text{IV } 6)$$

unde  $\bar{\Phi}$  este valoarea medie a forțelor intermoleculare necompensate ce revine unei molecule din stratul superficial.

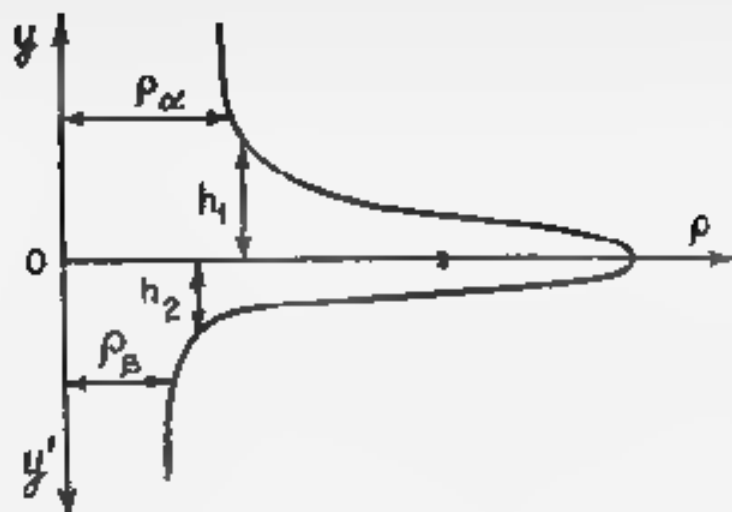


Fig. IV.2 Densitatea energiei libere la limita de separație a fazelor  $\alpha$  și  $\beta$

Notând prin  $N_s$  numărul de molecule pe o unitate de suprafață a fazei superficiale, conform definiției tensiunii superficiale vom avea

$$\sigma = \Phi N_s = \bar{\Phi} N_s h_1 \quad (\text{IV.7})$$

unde  $\bar{\Phi} N_s$  este valoarea medie a forțelor intermoleculare necompensate pe unitatea de suprafață a stratului superficial, având dimensiunile presiunii și fiind numită presiune moleculară  $\pi$ .

$$\pi = \frac{\sigma}{h_1} = \frac{\bar{\Phi} N_s}{h_1}; \quad [\pi] = \frac{J}{m^3} = \frac{N}{m^2} \quad (\text{IV.8})$$

Pentru cazul suprafețelor plane, presiunea moleculară este identică cu presiunea internă, care pentru gazul ideal este nuă. Conform ecuației (IV.8), presiunea internă este proporțională tensiunii superficiale caracterizându-se adecvat prin nărmea ei.

Suprafața lichidelor are întotdeauna aceeași structură, fiind omogenă. Tensiunea superficială la lichide caracterizează starea de echilibru la modificarea suprafeței lichidului datorită mobilității moleculelor are loc reorientarea lor în stratul superficial și stabilirea stării de echilibru.

Corpurile solide au o coeziune mare și respectiv, o tensiune superficială mare, deosebindu-se de cele lichide prin eterogenitatea suprafețelor. Din cauza rigidității lor, moleculele superficiale ale solidelor pot trece în stare de echilibru numai într-un timp îndelungat, iar suprafața solidelor se caracterizează, de obicei, printr-o stare tensionată. Din acest motiv pentru solide este mai potrivit de folosit termenul «energie superficială liberă», care are un rol considerabil în adsorbție cataliză și în chimia coloizilor.

Scrind expresia energiei libere totale a sistemului real,  $F_f = F_d + F_s$ , vom obține aceeași formă matematică pentru excesul energiei libere  $F_s$  a stratului superficial ca și a sistemului real, referită la o unitate de suprafață:

$$F_s = U_s - TS_s \quad (\text{IV } 9)$$

Intrucât pentru sistemele condensate  $H_s = U_s$ , rezultă

$$F_s = G_s = U_s - TS_s \quad (\text{IV } 10)$$

Ținând cont de relațiile:

$$-S_s = \left( \frac{\partial F_s}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_P$$

$$S_s = \left( \frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P$$

vom obține ecuația Gibbs-Helmholtz a suprafețelor.

$$\varepsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (\text{IV } 11)$$

sau

$$\varepsilon = \sigma + TS_s = \sigma + q_s \quad (\text{IV } 12)$$

unde  $\varepsilon = U_s$ , iar  $S_s$  este entropia superficială.

Din ecuația Gibbs-Helmholtz reiese că energia internă specifică a stratului superficial reprezintă suma energiei libere specifice  $\sigma$  și căldurii de formare a unei unități de suprafață într-un proces reversibil, la  $T = \text{const}$ . Pentru lichide pure  $q_s$  este o mărime pozitivă, deoarece la formarea unei unități de suprafață la  $T = \text{const}$  se ansoarhe căldură, deci  $\varepsilon > \sigma$  și este energia superficială totală pe când tensiunea superficială  $\sigma$  reprezintă energia superficială liberă  $q_s$  fiind energia superficială legată.

Din ecuația Gibbs-Helmholtz a suprafețelor reiese că pentru determinarea energiei totale a stratului superficial se cere să cunoaștem variația tensiunii superficiale cu temperatura. Datele experimentale indică meșorarea tensiunii superficiale a lichidelor pure o dată cu temperatura. Conform considerentelor teoretice pentru lichidele pure,  $q_s > 0$ , deci

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial F_s}{\partial T} \right)_V = -S_s = - \frac{q_s}{T} < 0$$

și mărirea temperaturii conduce la meșorarea tensiunii superficiale.

Pentru majoritatea lichidelor pure neasociate într-un domeniu de temperatură îndepărtat de temperatura critică, dependența tensiunii superficiale de temperatură este liniară

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) \quad (\text{IV } 13)$$

unde  $\sigma$  este tensiunea superficială la temperatura  $T$ , iar  $\sigma_0$  la  $T_0$ ,  $\alpha$  coeficientul unghiular al dreptei, care are o valoare constantă egală cu  $1 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$ . Pentru majoritatea lichidelor nepolare coeficientul  $d\sigma/dT$  este o mărime constantă și nu depinde sau foarte slab depinde de temperatură.

După cum a stabilit savantul maghiar Eötvös, caracterul liniar al dependenței  $\sigma$  de temperatură se respecta cu mai mare precizie dacă relația nu se raportează la  $\sigma$  ci la produsul  $\sigma \cdot V_u$ , unde  $V_u$  este volumul molar, iar produsul respectiv se mai numește energie molară superficială

$$\sigma V_u^{2/3} = K(T_c - T) \quad (IV.14)$$

unde  $T_c$  — temperatura critică,  $K$  — constanta lui Eötvös care, pentru lichide nepolare are valoarea de  $2,1 \cdot 10^{-7}$  J/mol K, fiind mai mică pentru lichide polare și mai mare pentru lichide cu masă moleculară mare, având în vedere reflectând influența temperaturii asupra forțelor de atracție dintre molecule. O mare importanță are formula semiempirică a lui Sugden

$$P = M\sigma \cdot V/\Delta\rho$$

unde  $P$  este o mărime numită parachor,  $M$  — masa moleculară a lichidului,  $\Delta\rho$  — diferența densităților lichidului și vaporilor la temperatura în care se măsoară, densitatea vaporilor este atât de mică față de densitatea lichidului încât  $\Delta\rho \approx \rho$  unde  $\rho$  este densitatea lichidului și parachorul se evaluează cu formula

$$P = M\sigma^{1/4}/\rho \quad (IV.15)$$

Parachorul practic, nu depinde de temperatură. Influența temperaturii asupra  $\sigma$  se compensează cu influența temperaturii asupra densității. Parachorul poate fi privit ca volumul molar al lichidului cu corecția efectului de comprimare determinat de forțele intermoleculare. El are o mare importanță în chimia organică, lichidele organice fiind în cea mai mare parte nepolare. S-a demonstrat că parachorul se compune aditiv din valorile caracteristice atomilor și tipurilor de legătură din moleculă în mod analog cu refracțiile moleculare și se folosește la explicarea unor probleme de structură ale substanțelor organice.

În cazul lichidelor nepolare energia superficială totală de asemenea nu depinde de temperatură, ceea ce poate fi demonstrat prin diferențierea în raport cu temperatura a ecuației Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} (T\sigma - \sigma) \partial T^2 = 0 \quad (IV.16)$$

Deoarece  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  const.,  $\sigma = f_1(T)$  fiind o funcție liniară,  $\partial \sigma / \partial T = 0$  și  $\partial \sigma / \partial T$  de asemenea este egală cu 0.

Fiind o mărime invariantă în raport cu temperatura într-un interval larg de temperaturi, energia superficială totală a fost numită de către Einstein caracteristică universală a suprafeței lichidului. Deoarece  $\partial \sigma / \partial T = 0$ , iar  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0$ , conform ecuației Gibbs-Helmholtz,  $q_s$  — căldura latentă de formare a unei unități de suprafață  $TS_s$  — va crește o dată cu mărirea temperaturii. În apropierea

temperaturii critice, compoziția fazelor se egalează, iar excesele energetice superficiale devin nule ( $\epsilon = 0$ ,  $\sigma = 0$ ,  $q_s = 0$ ). Independența lui  $\epsilon$  în raport cu temperatura ne vorbește despre faptul că suprafața de separație nu se caracterizează printr-un exces de capacitate termică:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right) = C = 0$$

Deci mărirea mobilității moleculelor stratului superficial nu conferă noi grade de libertate moleculelor stratului superficial și entropia superficială, care este o mărime, practic, constantă, nu contribuie aproape cu nimic la caldura specifică a substanței. Compararea valorilor  $\epsilon$  și  $q_s$  atestă că în mărimea energiei superficiale totale  $\epsilon$  componenta entropică  $q_s = TS_s$  constituie aproape o jumătate. Spre exemplu, la temperatura de 298 K pentru apă  $\epsilon = 118,1 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ,  $\sigma = 71,95 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ,  $q = 46,15 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ , iar pentru alcoolul etilic  $\epsilon = 46,4 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ,  $\sigma = 22,03 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ,  $q = 24,31 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ . Cunoșterea tensiunii superficiale a lichidelor confiere și a valorii  $\epsilon$  și  $q_s$  calculată prin determinarea energiei superficiale totale a suprafeței de separație și prezintă o importanță fundamentală în chimia coloidală.

#### IV.2.1.2 Fenomene de umectare și de capilaritate

Umectarea este unul din cele mai răspândite fenomene spontane de suprafață care condiționează măsurarea tensiunii superficiale.

Prin umectare se înțelege fenomenul superficial care are loc la venirea în contact a unui lichid cu suprafața unui corp solid (sau a unui alt lichid) caracterizându-se prin contactul concomitent a 3 faze nemiscibile, dintre care una, de obicei, este aerul. Umectarea depinde de forțele ce se exercită între moleculele lichidului numite forțe de coeziune și forțele de atracție dintre moleculele lichidului și corpului solid, numite forțe de adeziune.

La așezarea unei picături pe o suprafață solidă apar suprafețe de separație (interfețe), care se caracterizează prin tensiunile interfazice  $\sigma_{sg}$  la limita solid-gaz,  $\sigma_{sl}$  la limita lichid-gaz și  $\sigma_{sg}$  la limita solid-lichid (figura IV.3). Tensiunile interfazice se ma-

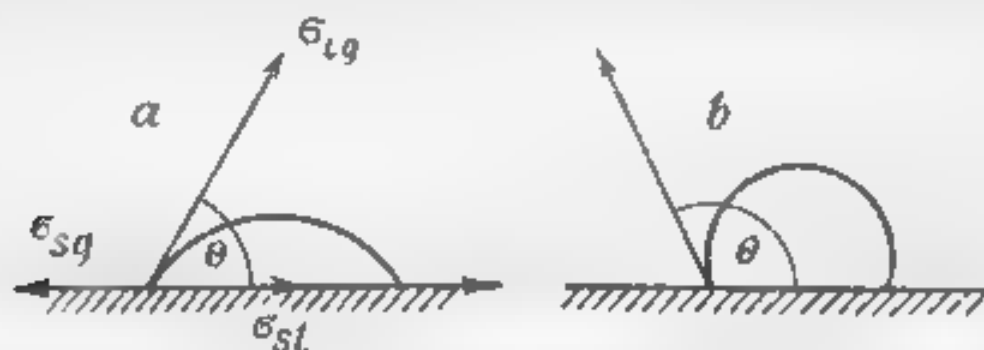


Fig. IV.3 Picătura de lichid pe o suprafață hidofilă (a) și pe o suprafață hidrofobă (b)







Fig. IV 4 Formarea unghiului de înaintare și retragere pe un plan orizontal (a) și pe un plan înclinat (b)

enta în stratul superficial cu partea nepolară spre exterior), la răcirea topiturii în apă suprafața va fi hidrofilă (moleculele se vor orienta cu partea polară spre exterior)

Unghiul de racord de echilibru se stabilește numai pe o suprafață pură, perfect plană. Impuritățile și rugozitățile suprafeței duc la variația unghiului de racord, producând fenomenul de histereză a umectării. Acest fenomen se observă atunci când la o picătură de lichid se adaugă sau se sustrage o cantitate mică a aceluiași lichid, (figura IV 4, a) sau la examinarea forme unei picături pe un plan înclinat unghiul de înaintare întotdeauna e mai mare decât unghiul de retragere (figura IV 4, a, b).

Umectarea își găsește aplicare în industria textilă, la spălarea și impermeabilizarea țesăturilor, la prelucrarea mecanică a unor corpuri solide, la concentrarea minereurilor prin flotație etc.

După cum s-a menționat mai sus, forțele de coeziune ale lichidului împiedică împrăștierea lui pe suprafața solidului. Atunci când energia de adeziune  $E_a$  este mai mare decât energia de coeziune  $E_c$ , are loc împrăștierea lichidului, fenomen numit etalare. Atât umectarea, cât și etalarea sunt procese spontane și se caracterizează prin micșorarea entalpiei libere ( $\Delta G < 0$ ). În urma procesului de etalare, dispare interfața solid-gaz și apar interfețele solid-lichid, lichid-gaz:

$$\Delta G = -\Delta s \cdot \sigma_{lg} + \Delta s \cdot \sigma_s + \Delta s \cdot \sigma_{lg} < 0. \quad (IV 19)$$

Pentru o unitate de suprafață vom avea,

$$-\sigma_{sg} + \sigma_s + \sigma_{lg} < 0 \quad (IV 20)$$

de unde inegalitatea:

$$\sigma_{sg} > \sigma_s + \sigma_{lg} \quad (IV 21)$$

va exprima condiția de etalare. Deoarece determinarea tensiunii

superficiale  $\sigma_{1g}$  și  $\sigma_2$  este dificilă, e mai comod de a caracteriza procesul de etalare prin mărimile energiilor de coeziune și adeziune. Energia de coeziune  $E_c$  se măsoară prin lucrul necesar pentru sectionarea unei faze omogene.  $E_c = 2\sigma_g$ , iar cea de adeziune a interfeței care separă două faze:

$$\begin{aligned} E_a &= \sigma_{1g} + \sigma_g - \sigma_1 = \\ &= \sigma_{1g} (1 + \cos \theta) \end{aligned} \quad (IV.22)$$

procese fiind efectuate în mod izoterm și reversibil referitor la o unitate de suprafață. Diferența  $E_a - E_c$  se numește coeficient de etalare, determinarea căruia poate fi făcută cunoscând  $\sigma_g$  și  $\cos \theta$ :

$$f = \sigma_{1g} - \sigma_{1g} - \sigma_1 = \sigma_{1g}(\cos \theta - 1) \quad (IV.23)$$

Etalarea are loc pentru  $f > 0$ .

Valoarea coeficientului de etalare este cu atât mai mare cu cât mai mare este tensiunea superficială  $\sigma_{1g}$  a suprafeței și mai mică tensiunea superficială a lichidului  $\sigma_g$ . Etalarea spontană a lichidului cu o tensiune superficială mică pe o suprafață cu o tensiune superficială mare poartă numirea de efectul Marangoni. Substanțele organice se etalează ușor pe suprafața apei. De regulă, lichidul cu tensiune superficială mică formează un strat monomolecular pe suprafața lichidului cu tensiune superficială mare. Primul fiind luat în surplus, la suprafață se formează o peliculă polimoleculară. Impuritățile măsoarează tensiunea superficială a suprafeței împiedicând procesul de etalare. Spre exemplu, apa nu se etalează pe suprafața mercurului pur și deci existența fenomenului de etalare servește în cazul dat drept criteriu de puritate a mercurului.

Efectul Marangoni joacă un rol important în procesele de transfer de masă (extracție, adsorbție) și de stabilizare a peliculelor.

Când lichidul 1 se etalează pe suprafața lichidului 2 coeficientul de etalare inițial pozitiv la saturația reciprocă a lichidelor se măsoarează până la zero. Măsoarea coeficientului de etalare până la zero stă la baza formulării regulii empirice a lui G. N. Antonov:

$$\begin{aligned} \sigma_{1g} - \sigma_{11_2} - \sigma_{1g} &= 0 \\ \sigma_{1g} - \sigma_{1g} &= \sigma_{11_2} \end{aligned} \quad (IV.24)$$

unde  $\sigma_{11_2}$  — tensiunea superficială la limita de separație lichid - aer,  $\sigma_{1g}$  și  $\sigma_{1g}$  — respectiv, tensiunile superficiale ale lichidelor 1 și 2 reciproc saturate la graniță cu aerul. Regula lui G. N. Antonov se formulează în modul următor: tensiunea superficială la granița de separație dintre două lichide nemiscibile este egală cu diferența tensiunilor superficiale la granița cu aerul ale celor două lichide saturate reciproc. Regula lui G. N. Antonov nu se respectă pentru lichide care nu se etalează și pentru care coeficientul de etalare este negativ. La venirea în contact a două lichide nemiscibile prin difuzie reciprocă la granița de separație se va forma un

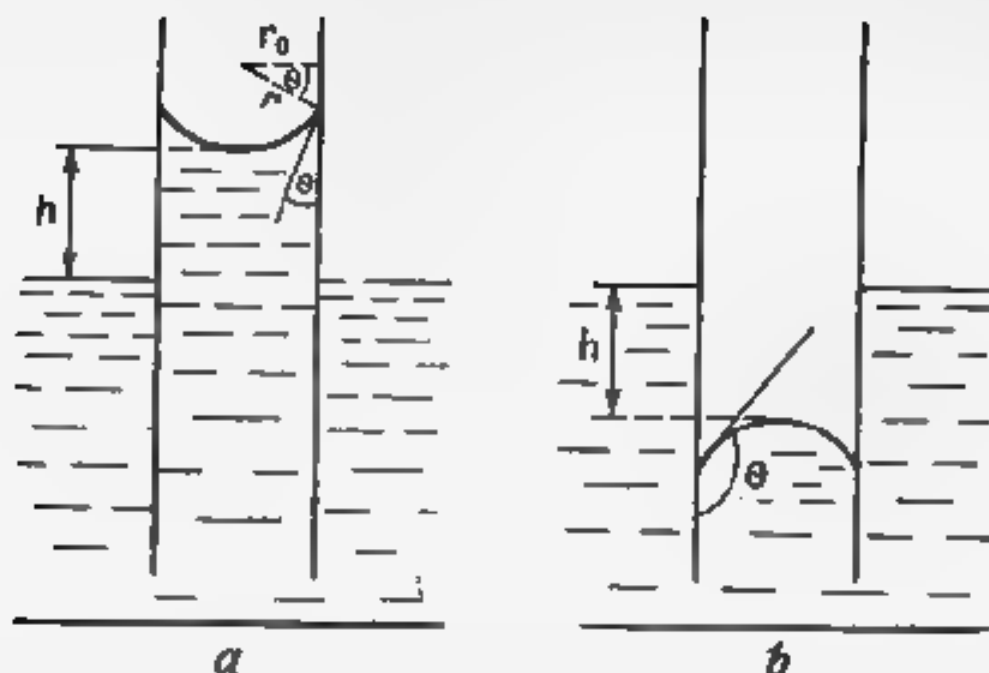


Fig. IV.5 Ascensiune (a) și descensiune capilară b)

strat de adsorbție. Timpul de stabilire a echilibrului este, de obicei, lung și pentru unele lichide poate ajunge la zile și chiar săptămâni.

Fenomenul de umectare cauzează curbarea suprafeței libere a lichidului. Atunci când pereții vasului este lofil, lichidul formează cu pereții vasului un menisc concav și unghiul de racord măsurat prin interiorul lichidului este ascuțit ( $\theta < 90^\circ$ ) (figura IV.5.a). În schimb, cu pereții lofob al vasului lichidul formează un menisc convex și unghiul de racord măsurat prin interiorul lichidului este obtuz ( $\theta > 90^\circ$ ) (figura IV.5.b). În consecință în tuburile capilare suprafața curbată exercită asupra lichidului situat sub suprafața convexă o presiune suplimentară pozitivă, iar asupra lichidului situat sub suprafața concavă o presiune suplimentară negativă, față de presiunea pe care o suportă lichidul cu suprafața plană. Această presiune suplimentară este egală cu diferența dintre presiunile fazelor care vin în contact cu suprafața curbată și se numește presiune capilară  $p_c$ . Conform relației lui Laplace, presiunea capilară este direct proporțională cu tensiunea superficială și invers proporțională cu raza de curbură.

$$p_c = \pm \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{IV.25})$$

unde  $r_1$  și  $r_2$  sunt razele principale de curbură. Pentru suprafețele plane  $r_1 = \infty$  și  $p_c = 0$ , iar pentru suprafețele sferice  $r_1 = r_2 = r$  și  $p_c$  va avea o valoare maximă:

$$p_{c\max} = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{IV.26})$$

Presiunea capilară cauzată de curbura suprafeței nu poate fi iden-

tificată cu forțele moleculare superficiale care acționează tangențial la suprafață. Fiind orientată perpendicular la suprafață, presiunea capilară nu modifică tensiunea superficială a lichidului. Însă studiul proprietăților termodinamice ale sistemelor cu grad înalt de dispersie a arătat existența unei dependențe vădite a tensiunii superficiale de raza curburii atunci când valoarea ei se apropie de grosimea stratului superficial. Această dependență este redată cu aproximație prin relația:

$$\sigma/\sigma_d = 1 + 2l_0/r \quad (\text{IV } 27)$$

unde  $\sigma_d$  — tensiunea superficială pentru suprafața cu raza curburii  $r$ ,  $\sigma$  — tensiunea superficială a lichidului cu suprafață plană;  $l_0$  — grosimea stratului superficial și are o deosebită importanță în tratarea materiei cu privire la apariția germinelor de cristalizare a fazei noi într-un mediu omogen.

Dacă într-un lichid vom introduce o capilară care se umectează (a) și alta care nu se umectează (b) (figura IV.5), lichidul se va urca în primul tub capilar și se va coborî în tubul al doilea. În cazul capilarelor liofile (a), va avea loc ascensiunea capilară și presiunea capilară negativă se va echilibra cu presiunea hidrostatică a lichidului.

$$p_c = h(\rho_1 - \rho_2)g = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{IV } 28)$$

Unde  $h$  — înălțimea lichidului din tubul capilar,  $\rho_1$  — densitatea lichidului,  $\rho_2$  — densitatea azei gazoase,  $g$  — accelerarea gravitațională.

În cazul capilarelor liofobe (b), datorită presiunii capilare pozitive a lichidului, are loc descensiunea capilară. Pentru a găsi relația dintre înălțimea ascensiunii capilare  $h$  și umectare, vom exprima raza curburii meniscului  $r$  prin unghiul de racord  $\theta$  și raza tubului capilar  $r_0 = r \cos \theta$  (figura IV.5, a). Înlocuim raza curburii în ecuația (IV.28), obținem relația lui Jurin:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \quad (\text{IV.29})$$

La umectarea totală  $\cos \theta = 1$ , iar raza curburii meniscului va fi egală cu raza tubului capilar și deci revenim la formula

$$h = \frac{2\sigma}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \quad (\text{IV } 30)$$

Măsurarea înălțimii ascensiunii capilare stă la baza metodei experimentale de determinare a tensiunii superficiale.

Corpurile poroase hidrofile (ca cartia, solul) absorbă apa ușor în urma ascensiunii ei în capilarele acestora.

Presiunea capilară pozitivă a lichidului cu o suprafață convexă dăce la mărirea potențialului chimic al lichidului și, respectiv, la mărirea tensiunii vaporilor deasupra suprafeței convexe față de

tensiunea vaporilor lichidului cu suprafață plană. Lichidul cu o suprafață concavă (cu presiune capilară negativă) are, invers, o tensiune de vaporii mai mică decât aceea a lichidului cu suprafață plană. Dependența tensiunii vaporilor de raza de curbură a suprafeței este redată de legea lui Thomson (Kelvin).

$$\ln \frac{p_d}{p_0} = \pm \frac{M}{RT(p_1 - p_2)} \frac{2}{r} \quad (\text{IV } 31)$$

unde  $p_d$ ,  $p_0$  — tensiunile de vaporii ale lichidului deasupra suprafeței curbate, respectiv deasupra suprafeței plane,  $M$  — masa molară a lichidului,  $r$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $p_1$ ,  $p_2$  au semnificațiile cunoscute. Semnul « + » se referă la suprafețe convexe, pentru care  $p_d > p_0$ , iar semnul « - », la suprafețe concave, pentru care  $p_d < p_0$ .

Ecuatia Thomson nu se aplică numai pentru echilibrul lichid—vaporii saturați ci și pentru echilibrul lichid—lichid, solid—lichid sub forma:

$$\ln \frac{C_d}{C_0} = \pm \frac{M\sigma}{RT(p_1 - p_2)r} \quad (\text{IV } 32)$$

unde  $C$  este solubilitatea particulelor fazei disperse lichide sau solide cu raza de curbură  $r$ ,  $C_0$  — solubilitatea fazei disperse cu o suprafață plană,  $\sigma$  — tensiunea interfațială,  $p_1$  și  $p_2$  — densitățile fazelor respective.

Din ecuația lui Thomson rezultă că la o temperatură constantă concentrația de vaporii este mai mare pentru picăturile mici și, drept consecință lichidul distilează spontan izoterm de pe suprafața picăturilor mici, condensându-se pe cele mari, proces numit distilare izotermă. În mod analog se va micșora gradul de dispersie și în sistemele solid—lichid, particulele mici cu solubilitate mărită micșorându-se și disparând prin creșterea celor mai mari, fenomen numit recristalizare izotermă.

Ecuatia Thomson duce la concluzii inverse celor anterioare pentru sistemele capilare liofile cu menisc concav. Tensiunea vaporilor lichidului deasupra meniscului concav  $p_d$  este mai mică decât tensiunea vaporilor lichidului deasupra suprafeței plane  $p_0$  la una și aceeași temperatură, de unde rezultă condensarea spontană a vaporilor (saturați referitor la suprafața plană și suprasaturați referitor la suprafața concavă) în capilare, fenomen numit condensare capilară.

Fenomenele de distilare și recristalizare izotermă conduc la micșorarea spontană a suprafeței de separație dintre faze și a energiei libere a sistemului, determinând instabilitatea termodinamică a sistemelor disperse.

#### IV 2 1 3 Metode de măsurare a tensiunii superficiale

Pentru determinarea tensiunii superficiale la limita de separare lichid—gaz, lichid—lichid, se folosesc metodele statice, semistatice și dinamice.

Utilizarea metodelor statice (metoda ascensiunii capilare) permite determinarea valorilor de echilibru ale tensiunii superficiale a lichidelor în stare de imobilitate.

Metodele semistatice (metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a picăturilor, metoda stalagmometrică, metoda desprinderii inelului) se aplică pentru determinarea valorilor de echilibru ale tensiunii superficiale a suprafețelor de separare, care apar în timpul măsurărilor cu o viteză mai mică decât viteza stabilirii echilibrului la suprafața de separație. Metodele dinamice de determinare a tensiunii superficiale (metoda vibrațiilor jetului de lichid și a undelor superficiale) se bazează pe studierea acțiunilor mecanice ce cauzează comprimarea și extinderea lichidului. Tensiunea superficială determinată prin metodele dinamice nu caracterizează starea de echilibru, iar valorile dinamice ale tensiunii superficiale nu coincid cu valorile statice întrucât la soluțiile în care la formarea rapidă a suprafeței noi nu se stabilește echilibrul dintre substanța tensioactivă în interiorul lichidului și în stratul superficial.

Vom analiza trei metode frecvent utilizate pentru măsurarea tensiunii superficiale

#### a) Metoda ascensiunii capilare

La baza metodei ascensiunii capilare stă formula lui Jurin (IV 29).

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 (\rho_1 - \rho_2) g}$$

care, atunci când umețirea este totală ( $\cos \theta = 1$ ) și densitatea fazei gazoase se neglijează, devine:

$$h = \frac{2\sigma}{r_0 \rho g}$$

unde  $h$  — ascensiunea capilară,  $\sigma$  — tensiunea superficială a lichidului;  $\rho$  — densitatea lichidului;  $r_0$  — raza capilare;  $g$  — accelerația gravitațională.

Pentru determinări mai puțin precise se preferă metoda relativă de evaluare a tensiunii superficiale. Prin măsurarea ascensiunii capilare cu unul și același tub capilar, pentru două lichide dintre care unul este lichidul standard, de obicei apa, vom obține formula de calcul a tensiunii superficiale  $\sigma$  a lichidului cercetat:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h_2}{h_0 \rho_0} \quad (\text{IV.33})$$

unde indicele 0 se referă la lichidul standard

Măsurările ascensiunii superficiale se fac cu ajutorul unui tub de sticlă în formă de U (figura IV 6), care are una din ramuri 1 suficient de largă, cu diametrul de 3—3.5 cm, iar cealaltă reprezintă

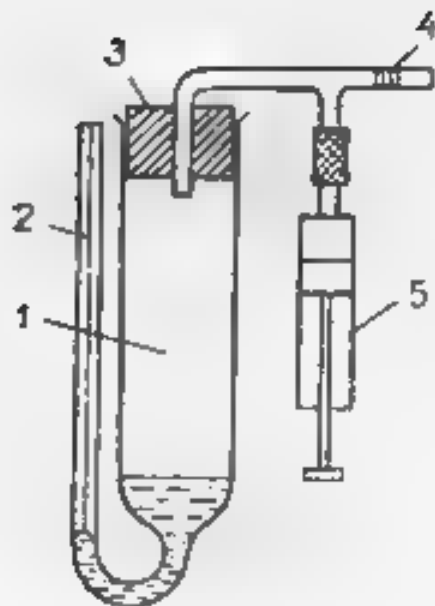


Fig. IV 6. Schema instalației pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda ascensiunii capilare

un tub capilar gradat 2 cu diametrul de 0,1 -0,2 mm. Pentru a condiționa umectarea completă, tubul în prealabil se spală cu amestec cromic cld, se clatește cu apa distilată și se usucă.

Poziția aparatului trebuie să fie verticală, astfel încât lichidul din tubul 1 să aibă suprafața plană.

În ramura largă 1, cu o pipetă, se introduce lichidul, după care aceasta se astupă cu un dop de cauciuc 3, prin care trece un tub de sticlă unit cu o seringă 5, și un robinet 4. Robinetul se închide și cu ajutorul seringii se mărește presiunea în interiorul sistemului, ceea ce cauzează ridicarea lichidului în tubul capilar. Operația se repetă pentru eliminarea compactă a aerului adsorbit pe peretele capilare și înlesnirea umectării. La deschiderea robinetului, meniscul lichidului în capilară se va coborî până la înălțimea de echilibru. Cu ajutorul catetometrului, se înregistrează poziția marginii meniscului în tubul capilar și a suprafeței plane a lichidului în ramura largă 1. Diferența dintre aceste poziții va constitui înălțimea ascensiunii capilare  $h$ . Măsurările se repetă de 3—4 ori pentru lichid standard și cel cercetat. Nivelele lichidului pot fi citite direct pe scara capilare; gradate atunci când măsurarea exactității determinărilor tensiunii superficiale este admisibilă.

Pentru determinări precise este necesar a cunoaște unghiul de racord și raza capilare. Pentru evitarea măsurării unghiului de racord, se recomandă întrebuintarea substanțelor liofile și îndeplinirea strictă a condițiilor de lucru, care contribuie la umectarea completă. Aplicarea formulei de calcul

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 (\rho_1 - \rho_2) g}$$

necesită efectuarea experienței în vid și determinarea cu precizie a marginii  $h$ . Utilizând catetometrul, se înregistrează poziția fundului meniscului și a marginii lui la atingerea cu peretele capila-



rei. La fel se înregistrează poziția suprafeței plane a lichidului din tubul larg. Se determină diferența dintre pozițiile fundului meniscului și a suprafeței plane  $h_0$  și dintre pozițiile fundului meniscului și marginea lui  $\Delta h$ . Ascensiunea capilară  $h$  se va calcula cu formula

$$h = h_0 + \frac{\Delta h}{3} \quad (\text{IV } 34)$$

Densitatea lichidului se determină cu picnometrul, iar valoarea tensiunii vaporilor se ia din tabele. Raza capilarității se deduce din măsurările experimentale pentru un lichid cu tensiune superficială cunoscută, folosind formula (IV 30). Cunoscând raza capilarității și  $\cos \theta$ , se calculează tensiunea superficială a lichidului cercetat, aplicând formula (IV.29).

Dacă temperatura experienței se menține constantă, în condiții corecte de lucru, metoda ascensiunii capilare permite determinarea tensiunii superficiale cu o precizie de  $10^{-3} \text{ J/m}^2$ . Fiind o metodă statică, metoda ascensiunii capilare este considerată drept cea mai precisă metodă de determinare a tensiunii superficiale pentru lichidele pure.

*b) Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a picăturilor*

Sub acțiunea unei presiuni suplimentare, prin vârful unui tub capilar, cufundat în lichid, vor ieși bule de aer. Formarea bulei are loc prin curbarea suprafeței de separare între gaz și lichid. Forma meniscului în procesul creșterii bulei se modifică (figura IV 7).

La ieșirea aerului în tubul capilar, meniscul își păstrează

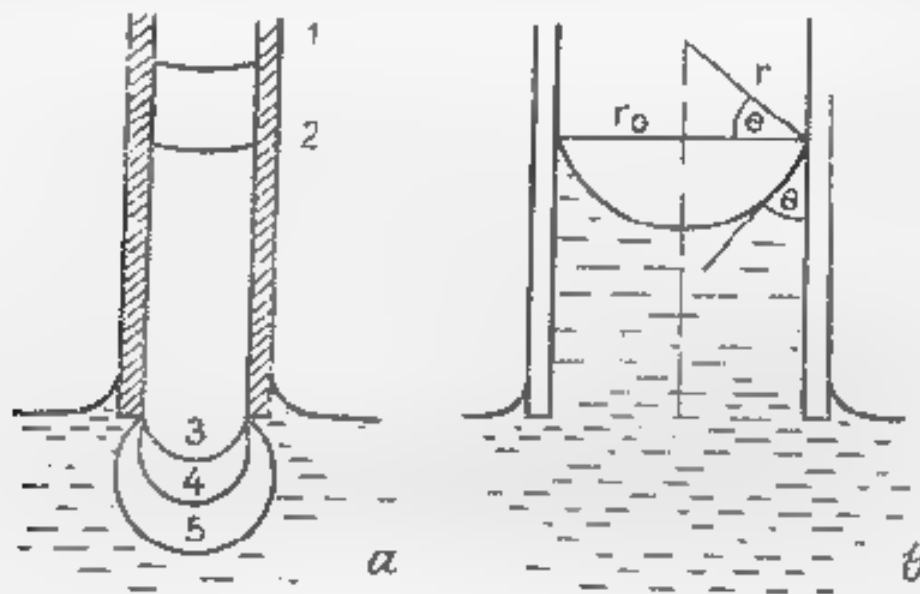


Fig. IV 7. Modificarea curburii meniscului în procesul formării bulelor și desprinderii lor de la vârful tubului capilar

curbura  $\frac{1}{r}$  constantă conform formulei  $r_0 = r \cos \theta$  (figura IV 7, a (1, 2); b). În continuare curbura crește până când meniscul va avea forma semisferei (figura IV 7, a (3),  $\cos \theta = 1$ ,  $r_0 = r$ ) apoi începe din nou să se măsoareze (figura IV 7, a (4, 5)).

Deoarece suprafața meniscului este concavă, pentru suflarea bulei va fi necesară exercitarea unei presiuni exterioare  $p$  egale, conform formulei lui Laplace, cu presiunea capilară maximă  $\frac{2\sigma}{r_0}$

pentru poziția 3 din figura IV 7 plus presiunea hidrostatică a lichidului egală cu:  $H(\rho_1 - \rho_2)g$ , unde  $H$  — adâncimea de imersiune a vârfului capilar în lichidul cercetat la limita de separare lichid—gaz;  $\rho_1$  — densitatea lichidului cercetat;  $\rho_2$  — densitatea gazei gazease ( $\rho_1 \gg \rho_2$ ),  $g$  — accelerația gravitațională

Deci

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} + H(\rho_1 - \rho_2)g = \frac{2\sigma}{r_0} + H\rho_1 g \quad (\text{IV } 35)$$

Dacă vârful capilarului nu este cufundat în lichid, ci numai atinge suprafața lui ( $H \approx 0$ ), presiunea hidrostatică poate fi neglijată, iar

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} \quad (\text{IV } 26)$$

Formula (IV 26) este valabilă numai atunci când formarea bulelor este un proces încet (aproximativ 1--2 bule de gaz în 1 min), deoarece numai în acest caz rezistența dinamică a lichidului va tinde spre zero, iar presiunea în toate punctele gazei gazease va fi aceeași, respectându-se condițiile de echilibru.

Intrucât la formarea bulelor de gaz are loc reînnoirea parțială a suprafeței lichidului pur sau a soluției, care duce la modificarea tensiunii superficiale și a mărimii  $p$ , procesul lent de formare a bulelor va diminua și acest efect. Pentru măsurări precise, se introduce corecții care prevăd deformarea bulelor de gaz sub acțiunea lichidului.

Măsurarea presiunii maxime a bulelor de gaz se efectuează în aparatul construit de Reabinder (figura IV 8). Vasul 1, în care se toarna lichidul respectiv, se introduce în termostatul 2 se unește cu o trompă de vid 4 (se poate cu o pâlnie de separare) și cu manometrul vertical 3 sau cu unul înclinat. Apoi se încordează un cap de cauciuc 1 mezt, prin care se trece un tub de sticlă 5, ce se termină cu un vârf capilar. În prealabil vârful capilar se purifică prin aspirarea unui amestec cromatic cald și spălarea ulterioară cu apă distilată. Punând în funcție trompa de vid se realizează o aspirație de diferență între presiunea din interiorul vasului și cea atmosferică. Încet prin vârful capilar cufundat în lichid la o adâncime de 1 mm ies bule de aer. Viteza de ieșire a bulelor se reglează cu robinetul pâlniei de separare, astfel încât timpul de formare a fie-

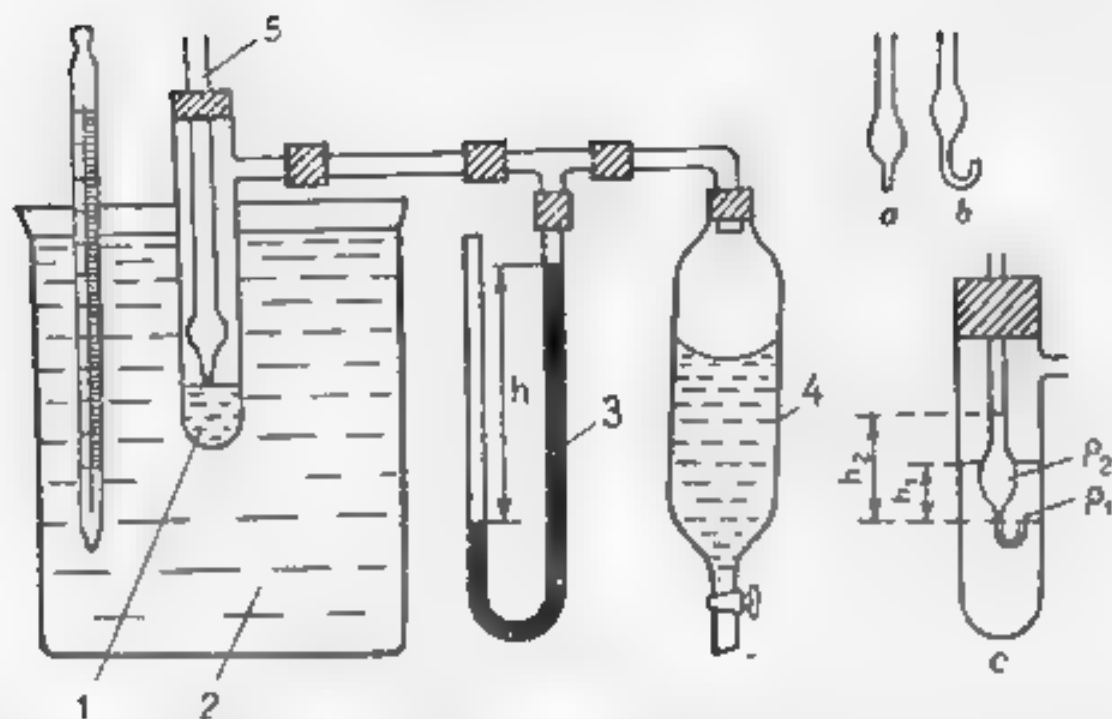


Fig. 11.8. Schema instalației pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz și a picăturilor

căre, bule să nu fie mai mici de 20 s. În momentul ieșirii bulelor, se notează diferența maximă a nivelelor de lichid  $h$  din brațele manometrului vertical prevăzut cu o scară milimetrică și umplut cu un lichid colorat care umețează bine sticla. Experiențele se repetă de 3-4 ori, apoi se ia valoarea medie.

Se fac măsurări pentru lichidul standard (apa) și pentru lichidul cercetat. Între presiunea maximă în momentul ieșirii bulei  $p_0$  și mărimea tensiunii superficiale pentru apă  $\sigma_0$  există relația:

$$p_0 = \frac{2\sigma_0}{r_0} = h_0 g \rho \quad (\text{IV.36})$$

de unde

$$\sigma = \frac{r_0}{2} p; \quad p = \frac{r_0}{2} h_0 g \rho \quad (\text{IV.37})$$

unde  $\rho$  — densitatea lichidului din tubul manometrului vertical;  $h_0$  — denivelarea maximă a lichidului în tubul manometrului vertical.

Se măsoară apoi valoarea  $h$  maximă a soluției cercetate pentru care tensiunea superficială  $\sigma$  se redă prin relația

$$\sigma = \frac{r_0}{2} p = \frac{r_0}{2} h g \rho \quad (\text{IV.38})$$

Din raportul relațiilor (IV.38) și (IV.37) rezultă

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0} = \frac{h}{h_0}$$

de unde

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0} \quad (\text{IV } 39)$$

Pentru măsurări mai precise, se utilizează manometrul înclinat, precizia de măsurare fiind mai mare decât în cazul manometrului vertical de  $1/\sin \alpha$  ori, unde  $\alpha$  este unghiul format de axa tubului manometric cu orizontala.

Valoarea tensiunii superficiale a apei la temperatura experienței se ia din tabel sau se calculează cu formula (IV 13).

Cu aparatul Renbinder se poate măsura tensiunea superficială și la limita de separare lichid—lichid. Tensiunea superficială la limita lichid—lichid este o mărime mică, de aceea se recomandă de folosit manometrul înclinat, fiind de o mai mare precizie. El se așază în așa fel, încât meniscul lichidului înainte măsurării să fie la diviziunea zero. În vasul *I* se toarnă lichidele cercetate, care se vor aranja în două straturi, conform valorilor densităților respective. În tubul capilar se aspiră acel lichid care mai puțin umețează pereții capilariei. Atunci când acest lichid formează stratul inferior, vârful capilar se modifică (figura IV 7, b). Până la efectuarea experienței, lichidele cercetate se țin în termostată 2—3 ore (după recomandarea profesorului) pentru stabilirea echilibrului. Vârful capilariei se plasează cât mai exact la limita lichid—lichid. Mărimea maximă a presiunii capilare  $p$  la desprinderea picăturilor de lichid din vârful capilar se va exprima prin relația

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} + h_1 g \rho_1 - h_2 g \rho_2 \quad (\text{IV } 40)$$

unde  $\sigma$  — tensiunea superficială la limita de separare lichid—lichid,  $h_1$  — înălțimea lichidului din stratul superior al tubului *I*;  $h_2$  — înălțimea lichidului din tubul *5* (figura IV 8, c),  $\rho_1$  — densitatea lichidului din stratul superior;  $\rho_2$  — densitatea lichidului care mai puțin umețează pereții capilariei.

În tubul capilar se aspiră lichidul care mai puțin umețează pereții capilariei în așa o cantitate încât nivelul lui să fie același cu nivelul exterior, *I*, deci  $h_1 = h_2$ . Atunci, când lichidul din stratul superior al vasului exterior *I* este acela care mai puțin umețează pereții capilariei, el este și lichidul din tubul *5* și  $p = p_2$ . În acest moment tensiunea superficială devine

$$\sigma = \frac{r_0}{2} p = \frac{r_0}{2} \rho_2 g p + K h \quad (\text{IV } 41)$$

unde  $h$  — înălțimea lichidului în manometrul vertical,  $\rho$  — densitatea lui;  $K_1 = \frac{r_0 g \rho}{2}$ .

Când măsurările se fac cu manometrul înclinat

$$\sigma = K_2 H_0 \quad (\text{IV } 42)$$

unde  $H_0$  — înălțimea lichidului în manometrul inclinat, pentru care  $H = h \sin \alpha$ . Constanta  $K_2$  se determină prin măsurarea mării  $H_0$  la limita de separare apă—benzen (IV 42). Valoarea tensiunii superficiale la limita de separare apă—benzen se ia din îndrămar. Cunosând constanta  $K_2$ , putem determina, cu formula (IV 42), tensiunea superficială la granița de separare lichid—lichid pentru un sistem necunoscut.

Atunci, când lichidul care mai puțin umețează pereții capilarelor are o densitate mai mare ( $\rho_2 > \rho_1$ ), tensiunea superficială la granița de separare între două lichide se va calcula în baza formulei (IV 40).

Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz are avantajul că nu necesită cunoașterea unghiului de racord a lichidului studiat.

### c) Metoda stalagmometrică

Metoda stalagmometrică de determinare a tensiunii superficiale se bazează pe principiul de egalare a greutății picăturii  $P$  a unui lichid în momentul desprinderii sub acțiunea forței gravitaționale dintr-un vârf capilar cu forța superficială, care este exercitată pe lungimea perimetrului interior al capilarelor cu raza  $r_0$ .

$$P = mg = 2\pi r_0 \sigma \quad (\text{IV 43})$$

Această relație este aproximativă, desprinderea picăturii având loc după un perimetru mai mic ca inelul tubului capilar. De aceea,



pentru a găsi greutatea precisă a unei picături, în formula (IV 43) se introduce coeficientul de proporționalitate  $\beta$ , care depinde de volumul picăturii  $V$  și raza capilarelor  $r_0$ :

$$P = \beta 2\pi r_0 \sigma \quad (\text{IV 44})$$

Valoarea numerică a funcției  $\beta$  este dată în îndreptare.

Măsurările se efectuează cu dispozitivul numit stalagmometru (figura IV 9), construit dintr-un tub de sticlă care are la mijloc o buclă cotată din ambele părți, iar la capătul inferior o capilară șefuită plan, prin care se scurg picăturile de lichid. Tuburile din ambele părți ale bulei cotate, de regulă, sunt gradate.

Greutatea picăturii se poate afla în două moduri: cântărind un număr determinat de picături și luând media sau determinând numărul de picături  $N$  ce se găsesc în volumul cotelat  $V$  al stalagmometrului.

Fig. IV 9 Stalagmometru

$$P = mg = \beta 2\pi r_0 \sigma = \frac{V}{N} \rho g \quad (IV.45)$$

unde  $v$  este volumul picăturii,  $\rho$  - densitatea lichidului,  $m$  - masa picăturii,  $g$  - accelerația forței de gravitație

Stalagmometrul se așază strict vertical și se aspiră lichidul respectiv până la un nivel mai ridicat de cota superioară. Lăsăm lichidul să curgă și începem numărarea picăturilor atunci când lichidul atinge cota superioară. Determinăm numărul picăturilor care se formează din volumul cotel al stalagmometrului.

Atunci când numărarea se termină la un nivel al lichidului puțin mai jos de cota inferioară, prin măsurări repetate se determină numărul de picături ce revin unei diviziuni a tubului gradat și prin introducerea corecției respective se află numărul precis de picături care se găsesc în volumul cotel al stalagmometrului.

Calcularea tensiunii superficiale cu formula

$$\sigma = \frac{V \rho g}{N \beta 2\pi r_0} \quad (IV.46)$$

necesită cunoașterea razei capilarei, determinarea precisă a căreia reprezintă dificultăți. De aceea se recurge la metoda relativă de evaluare a tensiunii superficiale prin utilizarea unui lichid etalon cu tensiune superficială cunoscută, care formează picături apropiate ca volum de picăturile lichidului cercetat (în acest caz coeficientul  $\beta$  va avea aceeași valoare pentru lichidul etalon și cel cercetat). Notând cu indicele zero mărimile caracteristice lichidului etalon, vom avea

$$\sigma_0 = \frac{V \rho_0 g}{N_0 \beta 2\pi r_0} \quad (IV.47)$$

unde  $N$  este numărul de picături ale lichidului etalon din volumul cotel  $V$  al stalagmometrului.

Prin divizarea relațiilor (IV.46) și (IV.47) pentru lichidul cercetat și cel etalon, obținem relația de calcul a tensiunii superficiale:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho N_0}{N \rho_0} \quad (IV.48)$$

Densitățile se determină cu picnometrul.

Având la dispoziție stalagmometrul negradat, se recurge la determinarea masei picăturii de lichid prin cântărire și formula de calcul a tensiunii superficiale devine.

$$\sigma = \sigma_0 \frac{m}{m_0} \quad (IV.49)$$

unde  $m$  - masa medie a picăturii lichidului cercetat,  $m_0$  - a lichidului etalon.

Având cao mas ram tensiunea superficiala a solutiilor substantelor tensioactive, moleculele carora au dimensiuni mari, la curgere rapida a lichidului, moleculele solvitului nu reusesc sa di-

fuzi, spre suprafața picăturii și măsurările nu se efectuează în condiții de echilibru. Pentru a mări timpul de formare a picăturii, se folosește clema atașată pe cauciucul de la capatul superior al stalagmometrului, închideră parțială a careia face picurarea mai lentă.

Măsurarea tensiunii superficiale a unui lichid volatil se face într-o cameră specială cu vapori saturați ai lichidului respectiv, pentru a evita evaporarea lichidului de pe suprafața picăturilor.

Pentru mărirea preciziei de determinare a tensiunii superficiale prin metodele descrise este necesară utilizarea vaselor perfect curate, a lichidelor purificate prin distilare, precum și menținerea temperaturii constante cu deviere de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

Alegerea metodei de lucru este impusă, în primul rând, de natura lichidului cercetat și de gradul de precizie necesar.

## ***Lucrarea I***

**Variația tensiunii superficiale  
a lichidelor pure cu temperatura.**

**Determinarea energiei totale a stratului superficial**

**Scopul lucrării:** măsurarea tensiunii superficiale a lichidelor pure la diferite temperaturi, determinarea energiei superficiale totale și a energiei superficiale legate.

**Utilajul, materialele și reactivii:** instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a ascensiunii capilare, termostat, pipele, lichidele cercetate și lichidul etalon (apa).

### ***Modul de lucru și interpretarea datelor***

Pentru un lichid pur (benzen, toluen sau alt lichid recomandat de profesor) se măsoară tensiunea superficială în intervalul de temperaturi de  $20-60^{\circ}\text{C}$  prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz cu utilizarea manometrului inclinat. La temperaturile  $20, 30, 40, 50$  și  $60^{\circ}\text{C}$  se măsoară înălțimea maximă a lichidului în tubul manometrului  $h$ , pentru apă distilată și pentru lichidul cercetat  $h'$  în momentul ieșirii bulelor de gaz. Tensiunea superficială a lichidului cercetat se evaluează cu expresia (IV.39), folosind datele privind tensiunile superficiale  $\sigma$  ale apei distilate pentru temperaturile la care s-au efectuat măsurările (vezi tabelul I din Anexă).

Scaderea tensiunii superficiale cu temperatura se descrie grafic

și se determină coeficientul unghiular  $d\sigma/dT$  al dreptei  $\sigma=f(T)$ . Energia superficială totală  $\mathcal{E}_s(r)$  și energia superficială legată  $q_s$  se calculează cu formulele (IV 11) și (IV 12).

Datele se trec într-un tabel de forma

Temperatura, K	Denivelarea capilară medie		$\sigma_s$ J/m <sup>2</sup>	$d\sigma/dT$	$q_s$ J/m <sup>2</sup>	$U_s$ J/m <sup>2</sup>
	$h_0$ , mm	$h$ , mm				

## Lucrarea 2

Influența straturilor de adsorbție  
asupra capacității de umectare.  
Determinarea energiei de adeziune

Scopul lucrării: hidrofobizarea suprafeței solide prin adsorbția substanțelor tensioactive, construirea izotermei de umectare, determinarea energiei de adeziune.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea unghiului de racord, lampă electrică cu incandescență puternică, condensor, stativ, un microscop orizontal echipat cu micrometru ocular; un ecran, instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonase cu capacitatea de 50 ml, plăci de aluminiu, pipete cu vârf capilar, soluție de acid stearic în benzen.

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Se prepară soluții de acid stearic în benzen cu următoarele concentrații: 1, 0,5, 0,1, 0,01%. Plăcile de aluminiu se degresează în prealabil, prin ștergerea lor cu vată imbibată cu benzen și se cufunda pentru un timp de 20 min în soluțiile substanței tensioactive, apoi se scot, se îndepărtează de pe ele cu hârtie de filtru excesul de soluție și se usucă. Fixând plăcile la un stativ, depunem pe fiecare din ele (utilizând pipeta cu vârf capilar) 3—4 picături mici, astfel încât ele să nu fie deformate de acțiunea gravitațională. Fasciculul luminos al lămpii cu incandescență este transformat de către condensor într-un fascicol convergent de secțiune mică, care proiectează imaginea picăturii pe un ecran fixat. Unghiul de racord poate fi determinat prin fotografierea picăturilor sau conturarea profilurilor lor pe ecran, trasând tangenta în punctul de intersecție a celor trei suprafețe. Valoarea unghiului de racord se măsoară cu transportirul, iar  $\cos\theta$  se determină după tabelele cu mărimi trigonometrice.

Unghiul de racord mai poate fi evaluat din dimensiunile picăturii și anume baza  $2r$  și înălțimea  $h$  măsurate prin rotirea micro-



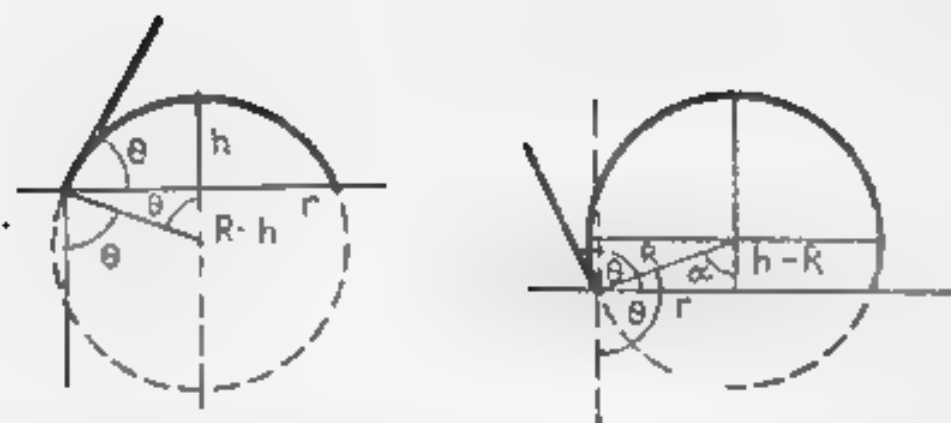


Fig IV 10 Schema măsurării unghiului de racord

metrului ocular al microscopului. Mărimea  $B = \cos \theta$  se calculează cu formula:

$$\cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2} \quad (\text{IV.50})$$

Pentru o suprafață liofilă ( $\theta > 90^\circ$ ) (figura IV 10)

$$\cos \theta = \frac{R-h}{R}$$

și

$$R^2 = r^2 + (R-h)^2$$

de unde

$$R = \frac{r^2 + h^2}{2h}$$

iar

$$R-h = \frac{r^2 - h^2}{2h}$$

și

$$B = \cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}$$

Pentru o suprafață lioofilă ( $\theta > 90^\circ$ ) (figura IV 10)

$$\alpha = \pi - \theta$$

iar

$$\cos \theta = \cos(\pi - \alpha) = -\cos \alpha$$

$$\cos \alpha = \frac{h-R}{R}, \quad \cos \theta = \frac{R-h}{R}$$

și

$$R^2 = r^2 + (h-R)^2$$

de unde

$$R = \frac{r^2 + h^2}{2h}$$

$$R \quad h = \frac{r^2 - h^2}{2h}$$

și

$$\cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}$$

Atunci când  $r < h$ , evaluarea umectării se mai poate face cu următoarea expresie:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{r} \quad (\text{IV.51})$$

Pentru măsurarea efectului de histereză se recomandă metoda bulelor de gaz imersate. În acest caz suprafața solidă cercetată se imersează în apă într-o poziție orizontală la o adâncime mică (3—5 mm), pentru a înlătura acțiunea presiunii hidrostatice asupra formeii bulelor de gaz. Utilizând o pipetă cu vârf capilar îndoit, sub suprafața solidului se introduc bule de aer. Unghiul de racord se determină, de asemenea, din profilul sau din dimensiunile bulei fiind măsurat întotdeauna prin interiorul lichidului. Valorile numerice medii ale umectării  $B$  calculate cu relația (IV.50) pentru diferite concentrații ale acidului stearic se notează pe grafic și, unind punctele, se obține curba  $B=f(c)$ , care este izoterma de umectare. Din grafic se determină concentrația substanței tensioactive, pentru care valoarea inițială a umectării își va schimba semnul (punctul de inversiune).

Printr-o metodă propusă de profesor se determină tensiunea superficială a soluțiilor substanțelor tensioactive  $\sigma_{12}$  și cu formula (IV.22) se evaluează energia de adeziune.

Datele se introduc într-un tabel de forma

Concentrația soluției or- s. h. s. a. c. tens. active, mol/l	$\sigma_{12}, \text{ mN}$	$d=2 \text{ r, diviziuni}$				$h, \text{ diviziuni}$				$B_{\text{med}}$	$E_a, \text{ J m}^2$
		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$		

### Lucrarea 3

Determinarea tensiunii superficiale  
la granița de separație lichid—lichid  
**Regula lui Antonov**

Scopul lucrării: verificarea experimentală a regulii lui Antonov

Utilajul, materialele și reactivii: instalație

pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonase, pipete, pâlnie de separare, lichide nepolare (benzen, toluen, tetraclorură de carbon, hexan etc), apă distilată.

### Modul de lucru și interpretarea datelor

În 3—4 balonase se toarnă volume egale de apă distilată și solvent organic nemiscibil cu apa. Amestecurile se agită aproximativ timp de o ora sub mișă. După stratificarea lichidelor reciproc saturate, ele se separă utilizând pâlnia de separare. Prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz se măsoară tensiunea superficială a lichidelor reciproc saturate la granița cu aerul ( $\sigma_{1,g}$  și  $\sigma_{2,g}$ ). Prin metoda presiunii maxime a bulelor de lichid se măsoară tensiunea interfacială la granița de separație lichid—lichid ( $\sigma_{1,2}$ ). Tensiunile superficiale  $\sigma_{1,g}$  și  $\sigma_{2,g}$  se evaluează cu formula (IV 39), iar  $\sigma_{1,2}$  cu formula (IV 42). Ca lichid etalon se folosește apa distilată, tensiunea superficială a căreia pentru diferite temperaturi este dată în tabelul 1 (din Anexă). Diferența tensiunilor superficiale ale lichidelor reciproc saturate (IV 24) se compară cu tensiunea interfacială determinată la granița de separație lichid—lichid.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Sistemul $l_1 - l_2$	$\sigma_{1,g}$ $J/m^2$	$\sigma_{2,g}$ $J/m^2$	$\sigma_{1,2} =$ $= \sigma_{1,g} - \sigma_{2,g}$ $J/m^2$	$\sigma_{1,2}$ (măsurată) $J/m^2$
-------------------------	---------------------------	---------------------------	--	---

## Capitolul IV.3

### FENOMENE DE ADSORBȚIE

#### IV.3.1. Generalități

În conformitate cu principiul II al termodinamicii, la limita de separație între fazele unui sistem policomponent se acumulează spontan acel component care provoacă diminuarea entalpiei libere a sistemului. Acest proces de concentrare a substanței în stratul superficial poartă denumirea de adsorbție. În cazul când un component al sistemului se acumulează în interiorul fazei, celuilalt component, fenomenul poartă denumirea de absorbție. Substanța la suprafața căreia se produce concentrarea altei substanțe se numește adsorbant, iar substanța adsorbită se numește adsorbat.

În unele cazuri este dificil să se afirme categoric că adsorbția este concentrată numai la suprafața de separație fără a pătrunde și în interiorul fazei adsorbantului. Atunci când mecanismul procesului nu este clar sau când pot avea loc concomitent diverse procese, este în uz termenul comun numit sorbie.

În funcție de natura forțelor de adsorbție desosebim adsorbția fizică și chimică. La condensarea și lichetizarea gazului determinată de forțele van der Waals, forțe de dispersie sau de interacțiune dipol-dipol, nepolare, interacțiune polar-polar, interacțiune polar-polar indusă) și adsorbția chimică bazată pe interacțiunea chimică între adsorbant și adsorbat.

Calitatea de adsorbție având valoare pozitivă în cazul adsorbției fizice constituie aproximativ 8-10 kJ/mol, iar în cazul adsorbției chimice depășește valoarea de 80 kJ/mol atingând maximele caldurilor de reacție chimice (aproximativ 400 kJ/mol). Adsorbția chimică ca și procesul invers desorbția chimică necesită energie suplimentară. Spre deosebire de adsorbția fizică, adsorbția chimică are un caracter specific.

Adsorbția fizică are loc la temperaturi joase și echilibrul de adsorbție se stabilește rapid. În cazul adsorbantilor porosi difuzia moleculelor adsorbate în interiorul porilor necesită timp mai îndelungat.

Adsorbția chimică se caracterizează cu viteză redusă la temperaturi joase. Odată cu creșterea temperaturii adsorbția fizică scade și se intensifică adsorbția chimică, iar ambele procese se suprapun astfel într-un proces fizicochimic unic.

Marimea adsorbției se exprimă prin  $q$  — cantitatea de adsorbat care revine la o unitate de suprafață a adsorbantului și se exprimă în mol/m<sup>2</sup>. Marimea  $q$  caracterizează concentrația superficială a adsorbatului.

Ținând cont de faptul că la lichide suprafața geometrică coincide cu cea reală și poate fi măsurată, iar la solide suprafața reală este întotdeauna mai mare decât cea geometrică și este greu de evaluat cantitativ, adsorbția se exprimă prin  $A$  — cantitatea de adsorbat din volumul stratului superficial de adsorbat care revine unei unități de masă a adsorbantului și se exprimă în mol/g.

Conform definiției lui Gross, adsorbția  $\Gamma$  este privită ca un exces superficial, fiind exprimată prin surplusul molar de adsorbat din volumul stratului superficial cu suprafața de 1 m<sup>2</sup> față de numărul de moli de adsorbat care se găsesc în același volum al adsorbantului din interiorul fazei.

Marimea experimentală a adsorbției de oarecare se determină din diferența dintre concentrația inițială și cea de echilibru a adsorbatului în ceea ce privește valorile  $C$ . În cazul surplusului substractiv tensiometric concentrația adsorbatului din stratul superficial este  $C_0 - C$  și din interiorul adsorbantului din fază lichidă  $C$  ( $C \geq C_0$ ), de unde concentrația de echilibru a adsorbatului este  $C_0$  și  $C_0 - C$  sunt aproximativ egale. Aceasta egalitate se respectă și la concentrații mici de adsor-

bat cu solubilitate redusă, moleculele tensioactive ale căruia se acumulează doar în stratul superficial. Conform de inunior

$$a = \frac{C_s V_s}{s} = C_s h \quad (\text{IV } 52)$$

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_e)}{s} \quad (\text{IV } 53)$$

$$\Gamma = \frac{V(C_s - C_e)}{s} \quad (\text{IV } 54)$$

unde  $C_s$  — concentrația adsorbatului în stratul superficial cu volumul  $V_s$  și grosimea  $h$ ,  $C_e$  — concentrația adsorbatului la echilibru,  $C_0$  — concentrația inițială a adsorbatului,  $V$  — volumul fazei lichide,  $s$  — suprafața adsorbantului. Combinând relațiile (IV 52) și (IV 53), obținem relația între  $a$  și  $\Gamma$ :

$$\Gamma = a - C_e h \quad (\text{IV } 55)$$

În funcție de caracterul fazelor ce formează sistemul dat, sunt posibile 3 cazuri: 1) adsorbția unui gaz sau a unui lichid pe o suprafață lichidă, 2) adsorbția unui gaz pe suprafața solidă; 3) adsorbția unui component al soluției pe suprafața fazei solide care este în contact cu soluția.

E de menționat că legitățile de fază ale fenomenelor de adsorbție sunt comune pentru orice suprafață de separație.

Studul adsorbției necesită: 1) cunoașterea variației adsorbției cu temperatura, funcțiile  $a = f(T)$  la  $p = \text{const}$  și  $a = f(T)$  la  $C = \text{const}$  se numesc izobare și izopiene de adsorbție, 2) cu concentrația sau presiunea de echilibru — funcțiile  $a = f(C)$  la  $T = \text{const}$  și  $a = f(P)$  la  $T = \text{const}$  se numesc izoterme de adsorbție, 3) cunoașterea variației concentrației sau presiunii de echilibru cu temperatura la mărime constantă a cantității de adsorbat, funcțiile  $p = f(T)$  și  $C = f(T)$  la  $a = \text{const}$  se numesc izostere.

Izotermele, izosterele și izosterele de adsorbție ale proceselor reversibile satisfac respectiv următoarele condiții:

$$\left( \frac{\partial a_1}{\partial T} \right)_p < 0, \left( \frac{\partial a_1}{\partial p_1} \right)_T > 0, \left( \frac{\partial p_1}{\partial T} \right)_{a_1} > 0, \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_{a_1} > 0 \quad (\text{IV } 54)$$

Izostera experimentală permite determinarea caldurii diferențiale de adsorbție  $\Delta H_{ads}$  conform ecuației:

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{a_1} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (\text{IV } 55)$$

Suprafața specifică a adsorbantilor solizi variază în limitele  $1 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$ , de aceea adsorbția pe suprafețele solide poate fi determinată cu precizie prin măsurări directe, determinând creșterea masei adsorbantului sau scăderea concentrației adsorbatului, cu care se poate efectua pentru suprafețele nelichide, comparativ mic).

### IV.3.2 Adsorbția pe suprafața lichidelor

Adsorbția pe suprafețe lichide într-un sistem constituit din mai mulți componenți se realizează prin scăderea tensiunii superficiale a suprafeței. Pentru suprafețele lichide de separație există posibilitatea măsurării precise a tensiunii superficiale care depinde de potențialul chimic  $\mu$  și, evident, de concentrația adsorbatului.

Utilizarea funcției  $G^* = G - \sum n_i \mu_i$  conduce la obținerea din ecuația (IV.3) a următoarei relații

$$dG^* = -SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i + \sigma ds \quad (\text{IV.56})$$

de unde reiese:

$$\left( \frac{\partial^2 G^*}{\partial \mu_i \partial s} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial^2 G^*}{\partial s \partial \mu_i} \right)_{T, p} \quad (\text{IV.57})$$

sau

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, p} = - \left( \frac{\partial n_i}{\partial s} \right)_{T, p} = - \Gamma \quad (\text{IV.58})$$

Prin înlocuirea valorii  $d\mu = RT d \ln C$  în ecuația lui Gibbs:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln C} \right)_{p, T} = - RT \Gamma \quad (\text{IV.59})$$

pentru soluții diluate obținem ecuația izotermei de adsorbție Gibbs:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{IV.60})$$

unde  $C$  — concentrația la echilibru a substanței dizolvate sau gazoase în mediul în care are loc adsorbția,  $G = \frac{d\sigma}{dC}$  — activitatea superficială a substanței adsorbite care caracterizează capacitatea acestora de a modifica tensiunea superficială a adsorbantului. Atunci când creșterea concentrației substanței dizolvate duce la micșorarea tensiunii superficiale ( $d\sigma, dC < 0$ ), adsorbția va avea valoare pozitivă (vezi IV.60). Substanțele tensioactive, de regulă, posedă o solubilitate mică, care determină acumularea lor în stratul superficial. Moleculele substanțelor tensioactive sunt bipolare, fiind formate din părți nepolare care reprezintă catene de hidrocarbură și părți polare cum ar fi:  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{—SO}_3\text{H}$ . Partea nepolară a moleculei tensioactive este notată convențional cu o linie, iar cea polară cu un cerc.

La interfața lichid-gaz, moleculele substanțelor tensioactive se orientează cu grupa polară spre faza polară (soluția apoasă), în timp ce catena de hidrocarbură se îndreaptă către faza gazoasă nepolară (figura IV.11).

Substanțele tensioinactive (electroliti) sunt solubile în apă. O dată cu mărirea concentrației acestora, tensiunea superficială a

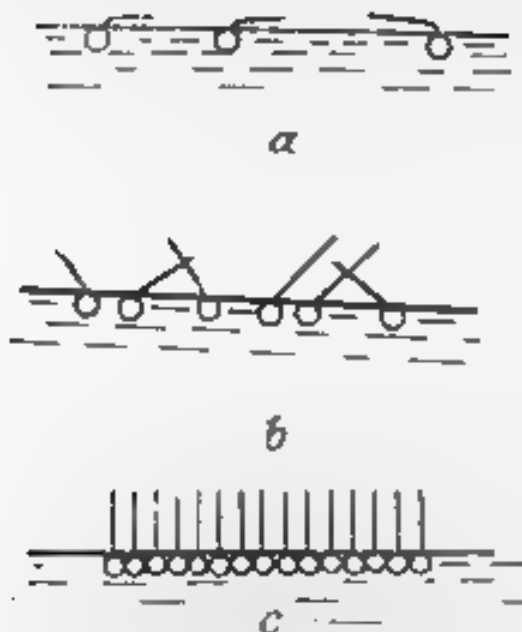


Fig IV 11 Strat de adsorbție nesaturat: *a* — la concentrații mici, *b* — la concentrații intermediare, *c* — strat de adsorbție saturat

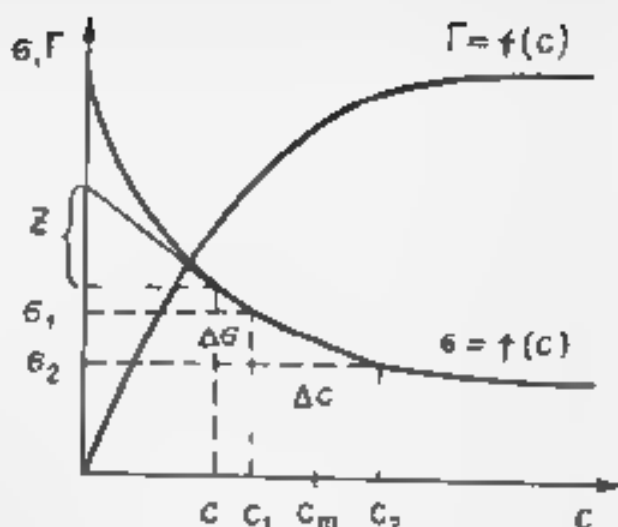


Fig IV 12 Izoterma tensiunii superficiale și a adsorbției

soluției crește ( $d\sigma/dC > 0$ ), iar adsorbția, conform izotermei de adsorbție a lui Gibbs (IV 60), este negativă, deci concentrația substanțelor tensioactive în stratul superficial este mai mică decât în interiorul soluției

Trasând curba  $\sigma = f(C)$  la  $T = \text{const}$  (figura IV.12), observăm o scădere pronunțată a tensiunii superficiale în domeniul concentrațiilor mici. În domeniul concentrațiilor mari, la creșterea în continuare a concentrației adsorbatului, această scădere devine atât de mică, încât, practic, mărimea  $\sigma$  capătă o valoare constantă și înregistrarea unei creșteri slabe a adsorbției nu e posibilă, deși e însoțită de o sporire considerabilă a potențialului chimic al substanței tensioactive

La suprafețe lichide de separație, tensiunea superficială poate fi măsurată ușor. Pe baza curbei experimentale  $\sigma = f(C)$ , utilizând ecuația (IV 60), putem construi izoterma de adsorbție  $\Gamma = f(C)$ . În astfel de calcul se efectuează prin metoda grafică. Se duc tangente la curba  $\sigma = f(C)$  în punctele care corespund diferitelor concentrații și se prelungesc până la întâlnirea cu axa ordonatelor (figura IV 12). Prin punctele de tangență se trasează paralele până la intersecția cu axa ordonatelor. Segmentele de pe axa ordonatelor cuprinse între tangenta și dreapta orizontală se notează prin  $z$ . Din grafic rezultă

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{z}{C} \quad (\text{IV.61})$$

de unde lungimea segmentului  $z$ , exprimată în unități de tensiune superficială, se va exprima prin relația:

$$z = C \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{IV } 62)$$

Introducând valoarea  $z$  în ecuația (IV 60), obținem:

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (\text{IV } 63)$$

Valorile lui  $\Gamma$  evaluate pentru diferite concentrații, se notează pe grafic și la unirea punctelor se obține izoterma de adsorbție (figura IV.12)

Trasarea corectă a tangentei se face utilizând metoda perpendicularelor sau a secantelor. În primul caz în punctul de tangență pe curbă se așază vertical o oglindă dreptunghiulară mică în așa mod încât imaginea curbei din oglindă să prezinte continuarea ei fără punct de inflexiune. Apoi poziția oglinzii se înseamnă pe grafic prin ducerea unei drepte. Tangenta în punctul respectiv va fi perpendiculara dusă la această dreaptă. În cazul al doilea în apropierea punctului de tangență se duc două secante paralele care întretaie curba prin 2 puncte aflate de ambele părți ale punctului de tangență. Punctul de tangență se va obține la întretaierea dreptei care unește mijlocul secantelor cu curba. Tangenta se va trasa prin acest punct paralel cu cele două secante.

Izoterma adsorbției mai poate fi trasată pornind de la izoterma tensiunii superficiale pe baza metodei aproximative de determinare a variațiilor  $\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta\sigma$  pentru variațiile  $C_2 - C_1 = \Delta C$ , înlocuind raportul  $\frac{d\sigma}{dC}$  în ecuația (IV 60) cu  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ , iar concentrația  $C$  cu concentrația medie  $\frac{C_1 + C_2}{2} = C_m$ :

$$\Gamma = \frac{C_m}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (\text{IV } 64)$$

Această metodă se utilizează, de obicei, pentru acea porțiune a izotermei tensiunii superficiale care are o curbă mică, când trasarea tangentei este dificilă și neprecisă.

Studiul fenomenului de adsorbție permite determinarea arilor moleculare  $a$  ale substanțelor adsorbite, precum și grosimea stratului monomolecular de adsorbție  $\delta$ .

După cum se vede din figura IV.12, porțiunile inițiale ale curbelor  $\sigma = f(C)$  și  $\Gamma = f(C)$ , care corespund valorilor mici ale concentrațiilor substanțelor tensioactive și, respectiv, unui strat superficial de adsorbție incomplet, reprezintă aproape o dependență liniară. La atingerea unei concentrații de saturație, când stratul de adsorbție este compact, mărimile  $\sigma$  și  $\Gamma$ , practic, încetează a se mai schimba, tensiunea superficială atingând valoarea ei minimă, iar adsorbția valoarea maximă  $\Gamma_{\max}$ .



Pornind de la ipoteza stratului de adsorbție monomolecular, Langmuir a redat relația dintre mărimea adsorbției  $\Gamma$  și concentrația de echilibru a adsorbatului  $C$ :

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kC}{1 + kC} \quad (\text{IV.65})$$

Unde  $k$  este constanta de echilibru a procesului de adsorbție. La concentrații mici ( $kC \ll 1$ ) ecuația (IV.65) conduce la expresia  $\Gamma = \Gamma_{\max} kC$ , iar la concentrații mari ( $kC \gg 1$ ) la  $\Gamma = \Gamma_{\max}$  const (figura IV.12). Se cere de menționat că mărimea precisă a adsorbției maxime  $\Gamma_{\max}$  nu poate fi apreciată după palierul orizontal al izotermei de adsorbție. Constantele  $k$  și  $\Gamma_{\max}$  pot fi determinate prin rezolvarea sistemului de două ecuații cu două necunoscute (cunoscând valorile  $\Gamma_1$  și  $\Gamma_2$  pentru concentrațiile de echilibru  $C_1$  și  $C_2$ ) sau prin metoda grafică.

Utilizând forma linearizată a ecuației lui Langmuir

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{k\Gamma_{\max}} \quad (\text{IV.66})$$

din reprezentarea grafică  $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$  (figura IV.13) obținem valoarea adsorbției maxime  $\Gamma_{\max}$  egală cu cotangenta unghiului de înclinare a dreptei și mărimea  $\frac{1}{\Gamma_{\max}k}$  egală cu ordonata la origine.

Atunci când toate punctele experimentale ale funcției  $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$  nu se aranjează bine pe o dreaptă și este dificil a trasa dreapta și a determina panta ei, se recomandă utilizarea metodei pătratelor minime. Exprimând relația (IV.66) prin  $y = ax + b$ , unde

$$y = C/\Gamma; \quad a = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \quad b = 1/k\Gamma_{\max}$$

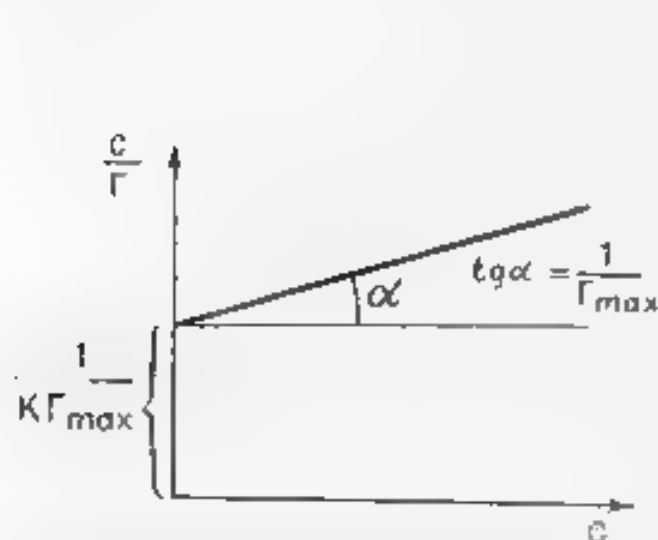


Fig. IV.13. Grafic pentru determinarea constantelor ecuației lui Langmuir ( $\Gamma_{\max}$ ,  $k$ )

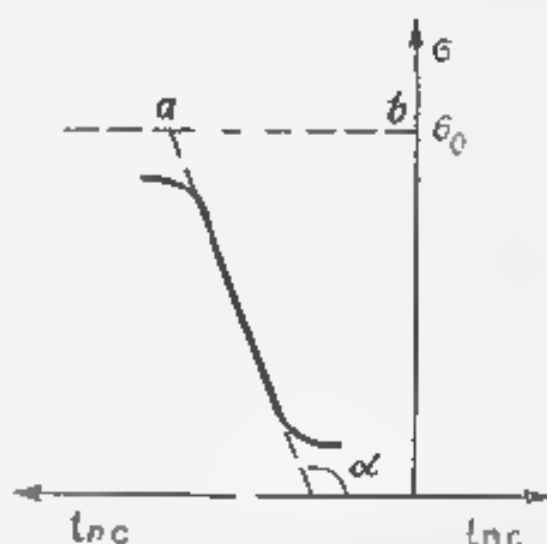


Fig. IV.14. Grafic pentru determinarea constantelor ecuației lui Sipskovski

coeficienții  $a$  și  $b$  se vor calcula cu ecuațiile.

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

unde  $x_i$  și  $y_i$  - valorile absciselor și ordonatelor punctelor experimentale ale funcției liniare  $C/\Gamma = f(C)$ ;  $n$  - numărul punctelor experimentale

Determinând coeficienții  $a$  și  $b$ , se va evalua valoarea  $\Gamma_{\max}$ . Datele experimentale și rezultatele calculului se vor trece într-un tabel de forma:

Nr	$x$	$y$	$x^2$	$y^2$	$xy$	$a$	$b$	$\Gamma_{\max}$ $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$
1								
2								
3								
4								
5								
$n$	$\sum_{i=1}^n x_i$	$\sum_{i=1}^n y_i$	$\sum_{i=1}^n x_i^2$	$\sum_{i=1}^n y_i^2$	$\sum_{i=1}^n x_i y_i$			

Cunoscând numărul de molecule de adsorbat care acoperă  $1 \text{ m}^2$  din suprafața adsorbantului ( $\Gamma_{\max} N_A$ ), putem calcula și suprafața  $q$ , care revine pentru o moleculă:

$$q = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A} \quad (\text{IV.67})$$

unde  $N_A$  este numărul lui Avogadro. Grosimea stratului monomolecular care corespunde lungimii moleculelor se va calcula din relațiile:

$$\Gamma_{\max} M = \rho \cdot \delta s; \quad \delta = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho} \quad (\text{IV.68})$$

unde,  $M$  - masa molară a substanței tensioactive;  $\rho$  - densitatea ei;  $s = 1 \text{ m}^2$

E necesar de menționat că pentru prima dată în istoria chimiei parametri moleculari au fost determinați prin metode chimico-coloidale, fiind adevărați ulterior prin diverse metode

În 1909, Şişkovski a stabilit ecuația empirică care exprimă variația tensiunii superficiale a soluțiilor apoase cu creșterea concentrației acizilor alifatici în seria omoloagă.

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left( \frac{C}{A} + 1 \right) \quad (\text{IV.69})$$

unde  $\sigma_0$  — tensiunea superficială a solventului;  $\sigma$  — a soluției cu concentrația  $C$ ;  $B$  și  $A$  — constante empirice. Pentru toți termenii unei serii omoloage de substanțe tensioactive coeficientul  $B$  are o valoare constantă, iar coeficientul  $A$  caracterizează activitatea superficială a substanței tensioactive și se triplează aproximativ la mărirea catenei de hidrocarbură a substanței tensioactive cu o diferență omoloagă. Diferențind ecuația lui Şişkovski, obținem:

$$-d\sigma = \sigma_0 B \frac{dC}{C + A} \quad (\text{IV.70})$$

Introducând valoarea  $\frac{d\sigma}{dC}$  în ecuația (IV.60), obținem izoterma lui Langmuir.

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 B}{RT} \frac{kC}{kC + 1} \quad (\text{IV.71})$$

care evidențiază semnificația mărimilor  $\Gamma_{\max}$  și  $k$ :

$$\Gamma_{\max} = \frac{\sigma_0 B}{RT}, \quad k = \frac{1}{A} \quad (\text{IV.72})$$

Tratarea grafică a ecuației lui Şişkovski permite determinarea constantelor  $\Gamma_{\max}$  și  $k$  ale ecuației lui Langmuir și, prin urmare, trasarea izotermei de adsorbție.

Descompunerea în șir a mărimii  $\ln \left( \frac{C}{A} + 1 \right)$  în domeniul concentrațiilor mici indică o dependență liniară între tensiunea superficială și concentrație (figura IV.12):

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 BC/A = \kappa C \quad (\kappa = \text{const}) \quad (\text{IV.73})$$

Pentru concentrații mari  $\left( \frac{C}{A} \gg 1 \right)$ , ecuația lui Şişkovski exprimă o dependență logaritmică

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \frac{C}{A} \quad (\text{IV.74})$$

Dependența grafică dintre  $\sigma$  și  $\ln C$  (figura IV.14) reprezintă o linie dreaptă, tangenta unghiului de înclinare a căreia este egală cu  $\Gamma_{\max} RT \left( \Gamma_{\max} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \right)$ . Conform ecuației (IV.74), segmentul  $ab$  obținut la intersectarea dreptei  $\sigma = f(\ln C)$  cu linia  $\sigma = \sigma_0$  este egal cu  $\ln 1/A$  (la înlocuirea lui  $\sigma = \sigma_0$  în ecuația (IV.74) se obține

$\sigma_0 B \ln \frac{C}{A} = 0$ , prin urmare:  $\ln C = \ln A = 0$ , iar  $\ln C = \ln 1/A$ . La integrarea izotermei lui Gibbs în domeniul concentrațiilor mari, când adsorbția atinge mărimea ei maximă  $\Gamma_{\max}$ :

$$\int d\sigma = -RT \int \Gamma \frac{dC}{C} \quad (IV.75)$$

obținem,

$$\sigma = -\Gamma_{\max} RT \ln C + \text{const} \quad (IV.76)$$

care exprimă dependența liniară între  $\sigma$  și  $\ln C$ . Conform relației (IV.74),  $\Gamma_{\max}$  se determină grafic pentru acea parte a izotermei când  $\sigma$  variază liniar cu  $\ln C$ , iar adsorbția se menține constantă, egală cu  $\Gamma_{\max}$ . Aceasta se explică prin modificarea stratului subiacent de adsorbție la mărirea lui  $C$ , care duce la variația tensiunii superficiale când  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ , cât și prin necesitatea de a înlocui concentrația în ecuația (IV.60) prin activitate.

Metoda grafică de determinare a caracteristicilor stratului de adsorbție al substanțelor tensioactive prin utilizarea ecuației lui Șişkovski este mai exactă decât metoda tangentelor cu utilizarea ecuației (IV.60).

### IV.3.3. Regula lui Traube-Ducaux

Cercetarea dependenței  $\sigma = f(C)$  în domeniul concentrațiilor mici duce la stabilirea regulii empirice Traube-Ducaux, conform căreia în aceeași serie omoloagă pentru doi termeni succesivi raportul activităților superficiale este aproximativ egal cu 3,4

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} = \frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} \cong 3,2 \quad (IV.77)$$

Aceasta se explică prin scăderea solubilității substanțelor tensioactive în seria omoloagă la creșterea catenei de hidrocarbură. Ca urmare substanța trece mai ușor în stratul superficial. Considerând grosimea stratului de adsorbție egală cu  $\delta$ , concentrația adsorbatului în stratul de adsorbție se va exprima prin raportul  $\Gamma/\delta s = \Gamma/\delta$  ( $s = 1 \text{ m}^2$ ).

Lucrul procesului reversibil de trecere a unui mol de adsorbat din volumul soluției cu concentrația  $C$  în stratul superficial va fi

$$A = RT \ln \frac{\Gamma/\delta}{C} = RT \ln \frac{\Gamma}{C\delta} \quad (IV.78)$$

Pentru 2 termeni succesivi ai șirului omolog

$$A_n - A_{n-1} = RT \ln \frac{(\Gamma/C)_n}{(\Gamma/C)_{n-1}} = RT \ln 3,2 \cong 2678 \text{ (J/mol)} \quad (\text{IV } 79)$$

Scăderea energiei libere a procesului de adsorbție cu aproximativ 2678 J/mol pentru fiecare radical  $\text{CH}_2-$  într-o serie omoloagă în domeniul concentrațiilor mici denotă aceeași poziție pe suprafața lichidului a fiecărui radical  $\text{CH}_2-$  din catena hidrocarburii substanței tensioactive. Deci, în stratul de adsorbție nesaturat, catenele de hidrocarbură ale substanțelor tensioactive sunt «culcate» pe suprafața lichidului, pe când într-un strat saturat, aranjarea moleculelor adsorbatului este compactă și locul ocupat de molecula tensioactivă pe suprafața lichidului nu depinde de lungimea catenei (figura IV.11, c).

### IV.3 4. Izoterma straturilor subțiri

În paragrafele precedente s-a demonstrat că limita superioară a adsorbției pozitive corespunde deplasării complete a moleculelor de solvent din stratul superficial și formării la suprafață a unui strat compact de adsorbție, care se mai numește strat subțire, peliculă superficială sau film.

În cazul concentrațiilor superficiale mici (vezi (IV 73)),

$$-\frac{dz}{dC} = K = \frac{\Delta\sigma}{C} \quad (\text{IV.80})$$

și mărimea adsorbției, conform izotermei de adsorbție a lui Gibbs (ecuația (IV 60)), se va exprima prin relația:

$$\Gamma \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = \frac{\Delta\sigma}{RT} \quad (\text{IV } 81)$$

Întrucât  $\Gamma$  este numărul de moli adsorbiți pe o unitate de suprafață, inversul acestei valori va reprezenta suprafața ce revine unui mol de adsorbat (suprafața molară):

$$\frac{1}{\Gamma} = s \quad (\text{IV.82})$$

de unde expresia (IV.81) devine:

$$s\Delta\sigma = RT \quad (\text{IV.83})$$

Ecuația obținută se numește ecuația de stare a gazului bidimensional, iar mărimea  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \pi$ , presiunea gazului bidimensional.

Prin analogie cu ecuația de stare a gazului ideal ( $pV = RT$ ), unde  $p$  este presiunea, iar  $V$  volumul molar al gazului ideal (tridimensional),  $\pi$  este forța ( $\sigma_0 - \sigma$ ) care determină tendința stratu-

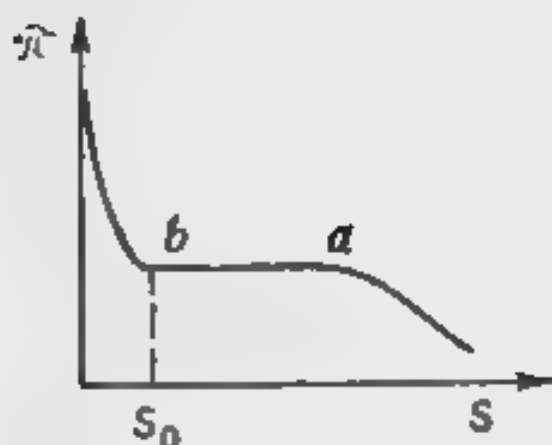


Fig. IV.15. Izoterma de compresiune a gazului bidimensional

la, în molecula ar de a se extinde, iar  $s$  «volumul» gazului bidimensional

Pe măsura ce crește concentrația superficială a substanței tensioactive, acțiunea forțelor de coeziune nu poate fi neglijată și în loc de ecuația (IV.83) se aducează analogul ecuației van der Waals, ecuația Frumkin:

$$(\pi + \alpha/s^2)(s - s_0) = RT \quad (IV.84)$$

unde  $\alpha/s^2$  - analogul bidimensional al presiunii interne  $p$  a gazului real,  $s_0$  - cosuprafața analoagă covolumului  $b$  din ecuația van der Waals

La creșterea concentrației superficiale, gazul ideal bidimensional se va transforma în «gaz real» bidimensional, care la presiunea «critică» sau «saturație»  $\pi_c$  se va condensa trecând în stare lichidă (fig. IV.15). Pe diagrama de stare a unui mol de gaz dimensional apare un palier orizontal  $ab$  condensarea parțială începe în punct  $b$  prin formarea insulișilor de lichid care în punctul  $b$  se unesc formând lichidul bidimensional continuu. Proiecția punctului  $b$  pe  $s$  corespunde suprafeței molare a substanței respective care formează pelicula monomoleculară de adsorbție. Aceste pelicule se pot forma pe «solubile» spre deosebire de filmele insolubile sau etalate formate de omologii superiori insolubili. Filmele insolubile se pot obține numai atunci când valoarea coeficientului de etalare a substanței respective este pozitivă

Ecuația de stare a gazului bidimensional este universală și se aplică atât pentru substanțe tensioactive solide, cât și pentru substanțe insolubile, care formează filme etalate. Pentru obținerea unui film insolubil, pe suprafața apei se picură o soluție diluată care conține o cantitate bine determinată de substanță dizolvată într-un solvent volatil. După evaporarea solventului, pe suprafața apei rămâne pelicula superficială insolubilă

Lucrările experimentale au demonstrat că filmele insolubile sunt, de regulă, monomoleculare iar moleculele stratului superficial condensat sunt orientate perpendicular pe suprafață

Izoterma de stare a stratului monomolecular de adsorbție pen-

tra substanțele tensioactive soluțiile poate fi trasată utilizând mărimile  $\pi = \sigma_0 - \sigma$  și  $s_0 = \frac{1}{\Gamma}$ , luate din izotermele experimentale ale tensiunii superficiale  $\sigma = f(C)$  și ale adsorbției  $\Gamma = f(C)$ . Pentru substanțele insolubile și slab solubile, măsurarea tensiunii superficiale nu conferă precizia cuvenită, drept consecință presiunea superficială  $\pi$  se măsoară cu balanța lui Langmuir.

Izoterma de stare a gazului bidimensional se utilizează la determinarea parametrilor moleculari ai stratului superficial. Suprafața  $q$ , care revine unei molecule în stratul superficial, se va calcula cu formula

$$q = s_0 / N_A \quad (\text{IV.85})$$

Din relația  $\Gamma_{\max} = \frac{Bs_0}{RT}$ , unde  $B$  este o mărime constantă pentru toți termenii unei serii omoloage și puțin variază pentru diferite clase de substanțe tensioactive (acizi, organici, alcooli), rezulta că suprafața  $q$  ocupată de o moleculă în stratul compact de adsorbție este aceeași, în cadrul serii omoloage. Spre exemplu, pentru acizii superiori din seria alifatică  $q = 20,5 \text{ \AA}^2 = 20,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ , iar pentru esterii acizilor alifatici saturați  $q = 22 \text{ \AA}^2 = 22 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ , independent de lungimea catenei de hidrocarbură. Aceste valori corespund satisfăcător suprafețelor moleculare ale substanțelor respective determinate prin alte metode.

### IV.3.5. Adsorbția din soluții pe suprafețe solide

Adsorbția moleculelor de neelectrolit din soluții se complică prin prezența în faza lichidă a, cel puțin, doi componenți (solventul și solvitul), care în funcție de natură și concentrația lor pot fi adsorbiți pe suprafața adsorbantului solid. Pentru a exclude adsorbția solventului în cazul suprafețelor solide nepolare (cărbune activ, cael) substanțele tensioactive se vor adsorbi din soluții polare (apoase), iar în cazul suprafețelor polare (silicagel, argilă) din soluții nepolare ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) (figura IV.16).

Conform regulii lui Rehbinder, cu cât este mai mare diferența dintre polaritățile solventului și adsorbantului, cu atât mai mare este capacitatea de adsorbție a adsorbantului (solvitului), a cărui polaritate este situată întotdeauna între polaritățile ambelor faze.

În cazul adsorbantilor solizi în care predomină microporul creșterea catenei de hidrocarbură a moleculelor tensioactive conduce la micșorarea adsorbției. Are loc inversarea regulii Traube. De aceea Adsorbția de asemenea se micșorează o dată cu mărirea catenei de hidrocarbură a moleculelor adsorbantului atunci când procesul de



Fig. 1.16 Orientarea moleculelor diferite la granița de separație în soluție

adsorbție are loc într-un solvent nepolar pe suprafața unui adsorbant polar. Această legătură se observă la adsorbția moleculelor tensioactive pe suprafața silicagelului din soluții de benzen. Fenomenul se explică prin mărirea solubilității substanțelor tensioactive în solvenții nepolari, pe măsură ce se lungeste catena de hidrocarburi, ceea ce duce la mărirea adsorbției.

Ecuația izotermei de adsorbție Gibbs este valabilă și pentru suprafețele de separație solide. Luând în considerare faptul că în cazul dat variația tensiunii superficiale a interfeței solid-lichid nu poate fi măsurată practic, se recurge la rezolvarea problemei inverse. Determinarea variației tensiunii superficiale la concentrații mici de adsorbat, pornind de la izoterma de adsorbție

$$\Delta\sigma = -RT \int_{C_1}^{C_2} \Gamma \frac{dC}{C} = -RT \int_{C_1}^{C_2} \Gamma d \ln C \quad (\text{IV.86})$$

sunt utilizate integrala grafică a izotermei de adsorbție  $\Gamma = f(\ln C)$ , unde  $\Gamma$  este cantitatea de substanță adsorbită pe suprafața unui gram de adsorbant din soluția cu volumul  $V$  (l), cu concentrația inițială  $C_0$  (mol/l), și cu concentrația  $C$  (mol/l) la scindarea volumului  $V$ .

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{mol/g}), \quad (\text{IV.87})$$

unde  $m$  este masa adsorbantului, g. Astfel de determinări sunt posibile numai în cazul unor suprafețe suficient de mari a concentrațiilor inițiale  $C_0$ , ceea ce practic se obține prin taratizarea adsorbantului într-o pulbere fină, fapt ce duce la mărirea considerabilă a suprafeței de adsorbție.

Stadiul de echilibru al adsorbției în soluție este determinată de viteza de difuzie a moleculelor de adsorbat și se intensifică prin agitarea soluției. Aspectul izotermei experimentale în cazul adsorbției monomoleculare în soluție este reprezentat în figura IV.12.

Pentru concentrații de echilibru medii în cazul adsorbantilor poroși, datele experimentale sunt redată satisfăcător de ecuația empirică a izotermei de adsorbție data de Freundlich, care are forma parabolică

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}, \quad (\text{IV.88})$$



unde  $x$  — cantitatea de substanță adsorbită de un gram de adsorbant la temperatura dată,  $C$  — concentrația de echilibru a adsorbatului în soluție,  $K$  și  $1/n$  — constante empirice specifice perechii adsorbant-adsorbat care în cazul adsorbției din soluții variază între limitele 0,1–0,5. Constanta empirică  $K$  reprezintă mărimea adsorbției pentru valoarea unitară a concentrației de echilibru a adsorbatului, iar valoarea subunitară a exponentului fracționar  $1/n$  exprimă abaterea izotermei de la o dreaptă.

Ecuația lui Freundlich nu descrie porțiunea inițială practic liniară a izotermei experimentale la concentrații mici (când  $1/n$  ar fi egal cu unitatea), precum și palierul orizontal al izotermei la concentrații mari, când curba se apropie asimptotic de mărimea adsorbției la saturarea totală (iar exponentul  $1/n$  ar tinde spre 0). Linearizarea ecuației lui Freundlich prin logaritmare:

$$\lg x = \frac{1}{n} \lg C + \lg K \quad (\text{IV } 89)$$

și reprezentarea grafică a dependenței  $\lg x = f(\lg C)$  permite determinarea valorilor coeficienților empirici  $\frac{1}{n}$  (fiind egal cu tangenta unghiului de înclinare a dreptei, și  $\lg K$  cu segmentul tăiat de dreaptă pe axa ordonatelor).

Curbele experimentale sunt redată mai adecvat de izoterma stratului monomolecular de adsorbție a lui Langmuir (vezi (IV 65))

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{kC + 1}$$

Izoterma lui Langmuir descrie datele experimentale în domeniul concentrațiilor mici, medii și relativ mari și se suprapune cu izoterma lui Freundlich numai în domeniul concentrațiilor medii. Ea a fost dedusă pentru grânța de separație adsorbant solid–gaz, având în bază următoarele ipoteze:

1. Fixarea moleculelor adsorbatului are loc numai pe «centre active» care posedă valențe reziduale.

2. Moleculele adsorbite sunt independente între ele.

3. Saturarea fiecărui punct al suprafeței are loc prin adsorbția unei singure molecule.

4. Fiecare strat de adsorbție se caracterizează prin egalarea vitezelor de adsorbție și desorbție.

Ecuația lui Langmuir poate descrie numai acele izoterme experimentale care se apropie asimptotic de valoarea maximă de saturare a adsorbției.

Conform teoriei adsorbției polimoleculare BET (Brunauer, Emmett și Teller), elaborată, de asemenea, pentru adsorbția gazelor pe suprafețe solide, stratul de adsorbție se consideră polimolecular și fiecare strat non molecular de adsorbție începe să se formeze înainte ca stratul anterior să fie complet ocupat. Pentru adsorbția din soluții se folosește următoarea relație de tip BET

$$\frac{C}{a(C_0 - C)} = \frac{1}{a_s \kappa} + \frac{(\kappa - 1) C_0}{a_s} \quad (\text{IV } 90)$$

unde  $C$  — concentrația de echilibru a substanței dizolvate,  $C_0$  — concentrația soluției saturate,  $a$  — cantitatea de adsorbat raportată la un gram de adsorbant;  $a_s$  — cantitatea de adsorbat care se află în stratul monomolecular compact de adsorbție la fel raportată la un gram de adsorbant ( $a_s = s_s W$ , unde  $s_s$  — suprafața specifică a adsorbantului,  $W$  — suprafața ocupată de un mol de adsorbat în stratul monomolecular compact de adsorbție),  $\kappa$  — constantă

Izoterma stratului polimolecular de adsorbție BET bazată, ca și izoterma lui Langmuir, pe modelul adsorbției localizate, fără interacțiune între moleculele adsorbite, deservă mai bine decât izoterma lui Langmuir datele experimentale în domeniul presiunilor (concentrațiilor) relativ mici și medii

Utilizarea ecuației lui Langmuir la studiul adsorbției din soluții (figura IV 13) permite evaluarea suprafeței specifice a adsorbantului

$$s_s = \Gamma_{\max} N_A q \quad (\text{IV } 91)$$

unde suprafața  $q$  ocupată de o moleculă de adsorbat se determină experimental (vezi (IV 67), (IV 85)), prin calcul sau se ia din tabele. Mărimea  $q$  poate fi calculată conform formulei propuse de Emmett și Brunauer:

$$q = f_a (M/\rho N_A)^{2/3} \quad (\text{IV } 92)$$

unde  $M$  — masa molară,  $\rho$  — densitatea substanței lichide sau solide,  $f_a$  — un coeficient de împachetare egal în majoritatea cazurilor cu unitatea

Reprezentarea grafică a dependenței liniare  $\frac{C}{a(C_0 - C)} = f(C/C_0)$

conform ecuației tip BET, permite calcularea mărimii  $a_s$ . Cunoșcând  $a_s$  și suprafața ocupată de molecula adsorbatului pe suprafața adsorbantului, putem calcula suprafața specifică a adsorbantului  $s_s$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ .

$$s_s = a_s \cdot 10^{-3} = 6,02 \cdot 10^{-3} q \cdot 10^{-3} \quad (\text{IV } 93)$$

Menționăm că în toate raționamentele de mai sus s-a neglijat posibilitatea adsorbției solventului pe suprafața adsorbatului solid. Experiența însă arată că izotermele de adsorbție obținute pe adsorbanti perfect uscați (figura IV 17, curba 2) și saturați cu solvent (figura IV 17, curba 1) ducă la aceeași curbă. Existența căldurii pozitive de umectare care apare mototdeauna la contactul unui corp solid cu un lichid, cunoașterea prezentei marelui număr al solventului cu suprafața adsorbantă, ca urmare izotermele experimentale obținute sunt izoterme aparente.

Menționăm încă că valorile de solvent adsorbit pe suprafața adsorbatului se pot determina prin măsurarea mărimum  $\Gamma_{\max}$ , obținut din efectele de

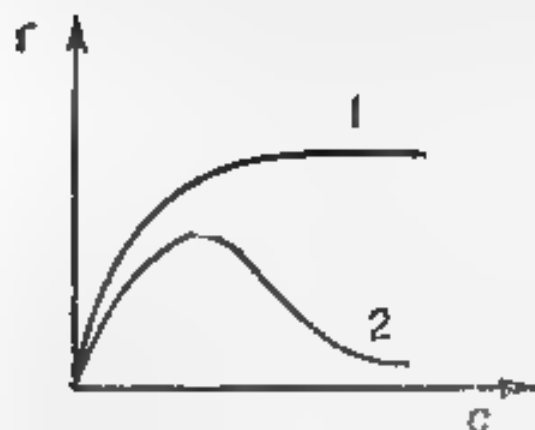
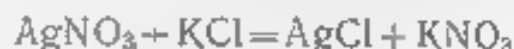


Fig. IV 17. Izoterma adsorbției reale (1) și aparente (2)

ind metodele de studiu al adsorbției la granița de separație solid—gaz

#### IV.3.6. Adsorbția electrolitilor. Schimbul ionic

Adsorbția electrolitilor tari se manifestă, de regulă, pe suprafețe polare, având un caracter selectiv. În soluțiile electrolitilor tari pentru ocuparea suprafeței adsorbantului concurează, cel puțin, 3 componente: solventul și două feluri de ioni, dacă nu vor fi luați în considerare ionii  $H^+$  și  $OH^-$  prezenți întotdeauna în soluțiile apoase. Adsorbantul polar cu rețea ionică manifestă preferință față de cation sau anioni. Conform regulii Panetti-Fayans, pe suprafața precipitatelor se adsorb ioni comuni sau izocon cu cei din rețeaua precipitatului sau ioni care formează compus, mai greu solubil, decât precipitatul primar. Astfel, la obținerea microcristalelor de clorură de argint conform ecuației reacției:



vom obține o suprafață izoelectrică dacă sărurile  $AgNO_3$  și  $KCl$  sunt luate în cantități strict echivalente. Activitățile ionilor  $Ag^+$  și  $Cl^-$ , fiind exprimate prin relația produsului de solubilitate  $P_s$ , vor fi egale între ele  $a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{P_s}$  potențialele chimice ale ionilor în fazele lichidă și solidă la echilibru de asemenea vor fi egale

$$\mu_{Ag^+ (l)} = \mu_{Ag^+ (s)}; \mu_{Cl^- (l)} = \mu_{Cl^- (s)}$$

În exces de  $AgNO_3$

$$\mu_{Ag^+ (l)} = \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln a_{Ag^+} > \mu_{Ag^+ (s)}$$

si ionii de  $\text{Ag}^+$  se vor adsorbi pe suprafața precipitatului purta când se va stabili echilibrul electrochimic ( $\mu_{\text{Ag}^+(n)} = \mu_{\text{Ag}^+(s)}$ ), conținându-i suprafeței sarcină pozitivă.

În mod analogic în exces de  $\text{KCl}$

$$(\mu_{\text{Cl}^-(n)} = \mu_{\text{Cl}^-(s)}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} > \mu_{\text{Cl}^-(s)})$$

adsorbția  $\text{Cl}^-$  va avea loc în direcția inversă, potențialul chimic  $\mu_{\text{Cl}^-(n)}$  până la atingerea echilibrului electrochimic ( $\mu_{\text{Cl}^-(n)} = \mu_{\text{Cl}^-(s)}$ ) din suprafața precipitatului se va încărca cu sarcină negativă. La consecința pe suprafața de adsorbție se formează câmpul electric superficial și, evident, este posibil ca adsorbție chimică. Ioni oxizi pe suprafața fazelor solide ( $\text{Ag}^+$  sau  $\text{Cl}^-$ ) se adsorbsc din soluția de precipitație. Suprafața încărca cu sarcină pozitivă va atrage electrostatic ioni cu sarcină contrară ( $\text{NO}_3^-$ ), iar cea negativă atraie cationi de  $\text{K}^+$  (figura IV 18).

Formarea SDI poate fi explicată și prin mecanismul disocierii. Sare cationică pe care o va atrage forța mică a  $\mu_{\text{Ag}^+(n)}$  se va descompune în  $\text{Ag}^+$  și  $\text{I}^-$ , iar  $\text{Ag}^+$  va adsorbi pe suprafața negativă a precipitatului de  $\text{AgI}$  din soluția de precipitație.

Ionii determinanți de potențial care aparțin fazelor solide sunt reținuți pe suprafața de adsorbție stricte, când centrul din fază este în contact prin forțe electrostatice cu suprafața mică și nu este proprietatea de a se separa de mediul și de a fi reținut cu ajutorul soluției. Se arată de ionii este un proces stoichiometric, adsorbția purtând denumirea de schimbatori de ioni sau ionici.

Schimbatori de ioni pot fi cationici sau anionici naturali, cum sunt zeoliții (săruri cationici de aluminosilicate acide și aluminosilicate neutre cu structură microporoasă cristalină) și sintetici, cum sunt silicagelul și polimerii cationici și anionici (săruri cationice de amoniu și sulfonate, polimerii cationici și anionici de poli-condensare și polimerii cationici și anionici). Schimbătorii de ioni au un caracter de polielectrolit mic, iar lor funcție de rețineră este mică. Schimbătorii de cation pot avea grupuri  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  și se

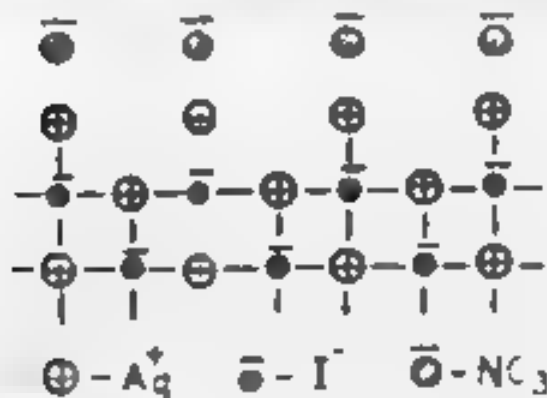
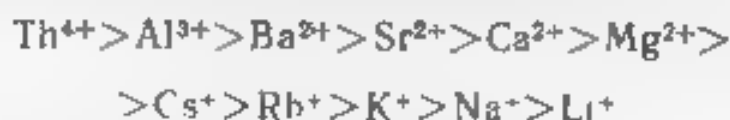


Fig. IV 18. Formarea stratului dublu electric pe suprafața de  $\text{AgI}$  cristalizat în exces de  $\text{AgNO}_3$

numesc cationii iar schimbătorii de anioni posedă grupări  $\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$  și se numesc anioni.

Reacțiile de schimb fac parte din categoria celor topochimice și se produc în locuri anumite ale suprafeței adsorbantului, schimbul de ioni fiind determinat de complexul adsorbtiv care include totalitatea grupărilor active ale matricei iontului. Fiind un proces complex, schimbul ionic depinde de numărul și natura grupelor active, fenomenul de complexare, concentrația electrolitului, pH-ul soluției, sarcina ionului și gradul lor de hidratare. Cu cât e mai mare valența ionului, cu atât mai puternică este atragerea lui de către suprafața cu sarcină opusă a adsorbantului. Capacitatea de adsorbție descrește o dată cu gradul de hidratare a ionilor. Aranjarea ionilor în ordinea capacității de adsorbție dăce la formarea șirurilor hiotropice de adsorbție pentru cationi:



și pentru anioni:



S-a observat în unele cazuri inversarea șirurilor hiotropice ale ionilor cu aceeași sarcină, determinată de deshidratarea lor în procesul de schimb.

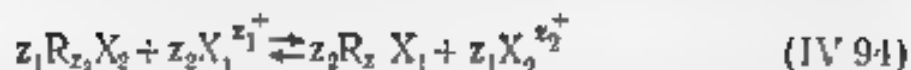
Ionul  $\text{H}^+$  nu are o poziție fixă în șirul hiotropic. Aceasta se explică prin faptul că complexul adsorbtiv al ionilor ia naștere la disocierea grupelor acide de diferență mare.

În cazul grupărilor active fenolice, carboxilice și a acizilor poliacici ionul  $\text{H}^+$  este strâns legat de restul acid și schimbul de ioni poate avea loc numai începând de la un pH slab bazic. Sărurile acestor acizi disociază ușor și ca urmare ioni  $\text{H}^+$  dezlocuiesc ușor acești cationi din soluție neutră. Grupele sulfonice  $\text{SO}_3\text{H}$ , caracterizate printr-o disocierie ușoară a ionului  $\text{H}^+$ , pot fi folosite ca cationi începând de la  $\text{pH} \approx 2$ .

Schimbul ionic are o mare importanță în studiul solurilor (pământurilor). Caracterizându-se printr-un schimb cationic, complexul adsorbtiv al soluției (aluminosilicați naturali insolubili și compuși organoninerani) fixează îngrășămintele de amoniu și potasiu. Fertilitatea solului depinde de proprietățile lui coloidale, care la rândul lor depind de conținutul ionic al soluției.

Conform teoriei lui Nernst, numită «teoria filmului», la granița de fază solid-lichid apare un strat (lichid) mobil de adeziune de grosimea  $\delta (10^{-4} - 10^{-5} \text{ m})$ , prin care difuzia este un proces încetinit. Viteza procesului de schimb va fi determinată nu numai de difuzia prin stratul lui Nernst, ci și în interiorul granulei iontului, deci echilibrul se va stabili în timp.

Vom exprima echilibrul de schimb ionic în formă generală prin următoarea ecuație:



Prin aplicarea formei termodinamice a l a m la echilibrul de schimb ionic, Nikolski a obținut următoarea ecuație a izotermei de schimb.

$$\frac{(a_X)_R^{1/z_1}}{(a_{X_2})_R^{1/z_2}} = K \frac{(a_X)_l^{1/z_1}}{(a_{X_2})_l^{1/z_2}} \quad (IV 95)$$

unde  $a$  — activitățile corespunzătoare ale ionilor  $X_1$  și  $X_2$  în rășina (R) și în soluție (l),  $z$  — sarcina ionilor respectivi de același semn,  $K$  — constanta termodinamică de echilibru.

Introducând coeficienți de activitate, vom avea

$$\frac{(f_X)_R^{1/z_1}}{(f_{X_2})_R^{1/z_2}} \cdot \frac{q_{X_1}^{1/z_1}}{q_{X_2}^{1/z_2}} = K \frac{(f_X)_l^{1/z_1}}{(f_{X_2})_l^{1/z_2}} \cdot \frac{C_X^{1/z_1}}{C_{X_2}^{1/z_2}} \quad (IV 96)$$

unde  $q_X$  și  $q_{X_2}$  — cantitățile ionilor adsorbiți,  $C_X$  și  $C_{X_2}$  — concentrațiile corespunzătoare ale ionilor în soluție la echilibru.

Aplicarea l a m necesită cunoașterea activităților ionilor în soluție și în rășină. Activitățile ionilor în rășină sunt necunoscute. De aceea Nikolski presupune ca raportul coeficienților de activitate a ionilor în rășină e constant la țaria ionică constantă și ecuația de mai sus ia forma.

$$\frac{q_{X_1}^{1/z_1}}{q_{X_2}^{1/z_2}} = K_1 \frac{(a_{X_1})_l^{1/z_1}}{(a_{X_2})_l^{1/z_2}} \quad (IV 97)$$

unde  $K_1$  este constanta de schimb ionic. Țaria ionică a soluției nu e necesar esențial ca rezultat al schimbului de ioni, de aceea la țaria ionică constantă să în soluții diluate în locul activităților ionilor în soluții se folosească concentrațiile ionilor la echilibru.

Formula determinată de raportul cantităților de ioni adsorbiți, constanta de schimb ionic are semnificația unui factor de comparație cu ajutorul căruia se pot determina cantitățile adsorbite și pot fi făcute comparații cromatografice prin utilizarea schimbătorilor de ioni.

Pentru caracterizarea capacității ionizilor se mai utilizează capacitatea totală de schimb care reprezintă cantitatea maximă de ioni exprimată în moli de echivalenți sau milimoli de echivalenți de ioni adsorbiți respectiv de un kg sau un g de schimbător de ioni. Se mai folosește și capacitatea volumetrică exprimată în milimoli de echivalenți adsorbiți de un centimetru cub de ionit imbibat cu apă.

Capacitatea totală de schimb depinde de conținutul ionic al soluției și de pH-ul ei (la ionizii puternici acizi sau bazei capacitatea de schimb nu depinde de pH-ul soluției). De aceea este rațional de

a introduce noțiunea de capacitate de schimb relativă (efectivă) determinată pentru soluția cu compoziția, concentrația și pH-ul constante și bine determinate.

În cazul procesului reversibil de schimb ionic, tratarea cationilor cu acizi tari și anionilor cu baze alcaline va conduce la inversarea procesului și regenerarea ionitului. Când ionitul își pierde capacitatea de schimb, el poate fi ușor regenerat și la tratarea lui cu o soluție concentrată de NaCl.

Adsorbția cu schimb de ioni se folosește pe larg în diferite procese tehnologice în vopsitorie, la epurarea apelor industriale și reziduale, la purificarea vinurilor și sucurilor, la purificarea și concentrarea substanțelor.

## **Lucrarea 4**

### **Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții la interfața lichid—gaz**

**Scopul lucrării.** construirea izotermei tensiunii superficiale a soluțiilor substanțelor tensioactive la interfața soluție—gaz, determinarea grosimii stratului monomolecular de adsorbție și a suprafeței care revine unei molecule în stratul compact de adsorbție.

**Utilajul, materialele și reactivii.** instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonașe de sticlă, pipete, lichidul cecretat și cel etalon (apă)

#### **Modul de lucru și interpretarea datelor**

Din soluția inițială de alcool butilic (propilic sau altă substanță tensioactivă recomandată de profesor), cu concentrația de 0,5 mol/l, prin diluare se obțin soluții cu concentrații: 0,25, 0,1, 0,05, 0,020, 0,01, 0,005 mol/l. Utilizând metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (sau altă metodă) pentru fiecare soluție cu formula (IV 39) se evaluează tensiunea superficială la limita de separație soluție—gaz.

Valorile  $\sigma$  pentru diferite concentrații ale substanței tensioactive se notează pe grafic și la unirea punctelor se obține izoterma tensiunii superficiale  $\sigma=f(C)$ .

Construirea izotermei de adsorbție se face după propunerea profesorului prin una din următoarele 2 metode expuse mai sus, utilizând: 1) ecuația izotermei lui Gibbs; 2) ecuația lui Șişkovski.

1. În punctele de curbură maximă a izotermei tensiunii superficiale se duc tangente și cu ecuația (IV 63) se evaluează valoarea adsorbției. Pentru acele porțiuni ale izotermei tensiunii superficiale

und traseea angentelor este dificilă, adsorbția se evaluează cu ecuația (IV 64). Cunoașterea valorilor adsorbției  $\Gamma$  pentru soluții cu diferite concentrații a substanței tensioactive permite traseerea izotermei de adsorbție  $\Gamma = f(C)$ . Utilizând liniarizarea ecuației lui Langmuir (figura IV 13), se determină în mod grafic constantele  $\Gamma_{max}$  și  $k$  ale ecuației lui Langmuir și cu formulele (IV 67) și (IV 68), se evaluează respectiv suprafața ocupată de o moleculă  $q$  și grosimea stratului monomolecular de adsorbție  $\delta$ . Rezultatele se introduc în următorul tabel:

Concentrația soluțiilor $C$ , mol/l	$\alpha$ , J/m <sup>2</sup>	$\Gamma$ , mol/m <sup>2</sup>	$C/\Gamma$	$\Gamma_{max}$ , mol/m <sup>2</sup>	$q \cdot 10^{20}$ , m <sup>2</sup>	$\delta \cdot 10^{10}$ , m
--	-----------------------------	-------------------------------	------------	--	---------------------------------------	-------------------------------

2. Pentru soluțiile cu concentrații relativ medii și mari ale substanței tensioactive se trasează graficul  $\sigma = f(\ln C)$ . Existența unei dependențe liniare între  $\sigma$  și  $\ln C$  permite utilizarea ecuației lui Șişkovski pentru construirea izotermei de adsorbție și determinarea parametrilor stratului de adsorbție. Cu acest scop din graficul  $\sigma = f(\ln C)$  se determină constantele ecuației lui Langmuir  $\Gamma_{max} =$

$$= \frac{\sigma_0 B}{RT} + k + 1 \quad (\text{figura IV 14}) \quad \text{și, utilizând formulele (IV 67)}$$

și (IV 68), se evaluează respectiv mărimile  $q$  și  $\delta$ . Apoi pentru concentrațiile relativ mici ale substanței tensioactive se calculează cu formula lui Șişkovski valorile tensiunilor superficiale  $\sigma$ . Dacă aceste valori sunt egale cu valorile experimentale ale tensiunilor superficiale ecuația lui Șişkovski este aplicabilă și în domeniul concentrațiilor mici și deci înlocuind în ecuația lui Langmuir (IV 63) numărul constantelor  $\Gamma_{max}$  și  $k$  determinate din graficul  $\sigma = f(\ln C)$ , calculăm adsorbția  $\Gamma$  pentru soluțiile cercetate și construim izoterma de adsorbție. Dacă experimentale și calculate se introduc în următorul tabel

Concentrația soluțiilor $C$ , mol/l	$\sigma$ , J/m <sup>2</sup>	$\ln C$	$\Gamma_{max}$ , mol/m <sup>2</sup>	$k$	$\Gamma$ , mol/m <sup>2</sup>	$q \cdot 10^{20}$ , m <sup>2</sup>	$\delta \cdot 10^{10}$ , m
--	--------------------------------	---------	--	-----	-------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------

Utilizând izoterma tensiunilor superficiale, putem construi izoterma de stare a stratului monomolecular de adsorbție (după propunerea profesorului). Pentru aceasta prin una din metodele descrise mai sus construim izoterma de adsorbție și cu formula (IV 58) calculăm suprafața care revine unui mol de adsorbat în stratul de adsorbție. Din izoterma tensiunilor superficiale determinăm presiunea gazului bidimensional  $\pi$ ,  $\sigma_g = \sigma$  pentru aceste concentrații pentru care au fost calculate mărimile  $\Gamma$  și  $s = \frac{1}{\Gamma}$ .

Din datele obținute construim izoterma stratului monomolecular de adsorbție. Datele le introducem în următorul tabel



Concentrația, soluților $C$ , mol	$\sigma$ J/m <sup>2</sup>	$\Gamma$ , mol m <sup>-2</sup>	$\alpha$ , N/m	$s$ , m <sup>2</sup>
---	---------------------------	--------------------------------	----------------	----------------------

## Lucrarea 5

### Studiul capacității de adsorbție (activității superficiale) a substanțelor tensioactive care aparțin unei serii omoloage

**Scopul lucrării** construirea izotermelor tensiunii superficiale și de adsorbție pentru soluțiile apoase ale alcoolilor alifatici, determinarea raportului activităților superficiale pentru termeni consecutivi din seria omoloagă, determinarea suprafeței care revine unei molecule de adsorbat în stratul de adsorbție saturat și a grosimii stratului de adsorbție

**Utilajul, materialele și reactivii**, instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, burete, balonașe cu capacitatea de 50 ml, soluții apoase ale alcoolilor propilic, butilic, pentilic

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

Utilizând una din metodele indicate de profesor se determină tensiunea superficială a soluțiilor alcoolilor alifatici cu concentrațiile 0,2, 0,15, 0,1, 0,05, 0,025 mol/l obținute prin diluarea cu apă a soluțiilor inițiale. Pentru fiecare alcool alifatic se construiește izoterma de adsorbție și se determină valoarea adsorbției maxime  $\Gamma_{\max}$  (vezi lucrarea IV 4). Trasând tangente la curbele izotermelor tensiunii superficiale în punctele cu concentrația nulă a substanțelor tensioactive și  $\sigma = \sigma_0$ , se determină activitatea superficială

$$G = - \left( \frac{d\sigma}{dC} \right)_{C=0}, (G_n, G_{n+1}, G_{n+2})$$

și raportul activităților superficiale pentru termeni succesivi ai seriei omoloage. Egalitatea

$$\frac{G_{n+2}}{G_{n+1}} = \frac{G_{n+1}}{G_n}$$

denota valabilitatea regulii Traube-Duclaux. Cu formulele (IV 67) și (IV 68) se evaluează suprafața care revine unei molecule de adsorbat în stratul de adsorbție saturat și, respectiv, grosimea str-

telui de adsorbție  $\delta$ . Valorile obținute se compară cu cele calculate (valoarea grosimii stratului de adsorbție saturat crește cu  $(1,3-1,5) \cdot 10^{-6}$  m la mărirea catenei de hidrocarbura cu o grupă  $\text{CH}_2$ , iar suprafața moleculară a alcoolilor alifatici monobazici și stratul compact de adsorbție nu depinde de numărul atomilor de carbon din catena hidrocarburii, fiind o mărime caracteristică pentru grupa hidroxilă a substanței tensioactive).

Datele se introduc în tabel.

Concentrația soluției de alcool mol/l	$\sigma_{18}$ J/m <sup>2</sup>	$G =$ $\left( \frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}$	$\Gamma_{\infty}$ mol/m <sup>2</sup>	$\Gamma_{\infty}$ m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	$q \cdot 10^{20}$ m <sup>2</sup>	$\delta \cdot 10^{10}$ m
---	-----------------------------------	--	---	---	-------------------------------------	-----------------------------

## Lucrarea 6

Adsorbția substanțelor tensioactive

din soluții pe suprafața unui adsorbant solid

Determinarea suprafeței specifice a adsorbantului

**Scopul lucrării** — trasearea izotermei de adsorbție a substanței tensioactive din soluția apoasă pe suprafața carbonului activ și determinarea adsorbției maxime, evaluarea suprafeței specifice a adsorbantului

**Utilajul, materialele și reactivii** — instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balanță tehnico-analitică cu greutăți, 12 balonase cu capacitatea de 50 ml, 6 palni biurete și pipete, carbune activ, hârtie de filtru

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (sau prin metoda ascensiunii capilare) se determină tensiunea superficială a unei serii de soluții de alcool butilic în apă cu concentrațiile 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 mol/l. Se trasează izoterma tensiunii superficiale  $\sigma = f(C_0)$  (vezi lucrarea IV.4).

În balonase se toarnă câte 25 ml din soluțiile inițiale, unde se introduce câte 1 g de carbune activ dispersat într-o pulbere fină. Soluțiile se lasă perioade timp de 1—1,5 ore până la stabilirea echilibrului de adsorbție. După depunerea cărbunelui, soluțiile se filtrează și se măsoară tensiunea superficială a soluțiilor prin aceeași metodă. Utilizând izoterma tensiunii superficiale  $\sigma = f(C_0)$  și graful de calibrare, se determină concentrațiile de echilibru  $C_{\infty}$  de alcoolul butilic (după adsorbția pe cărbunele activ) și se evaluează mărimea adsorbției alcoolului butilic pe cărbunele activ cu relația

(IV 87) Se trasează apoi izoterma de adsorbție  $\Gamma = f(C)$  și din dependența grafică  $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$  (figura IV 13) se determină  $\Gamma_{\max}$ , mol/g. Calculând numărul de molecule adsorbite la saturatie pe un gram de carbon activ  $\Gamma_{\max} N_A$  și utilizand suprafața  $q$  ocupată de o moleculă de alcool butilic, evaluată în lucrarea 4, determinăm suprafața specifică a adsorbantului  $s_s$ :

$$s_s = \Gamma_{\max} N_A q \text{ (m}^2/\text{g)}$$

Datele se introduc în tabelul:

Până la adsorbție			După adsorbție			C mol/l	$\Gamma$ , mol/g	$\Gamma_{\max}$ , mol/g
$C_0$ , mol	denivelarea maximă a li- chidului în tubul manome- trului, mm	$\sigma_{zg}$ , J/m <sup>2</sup>	denivelarea maximă a li- chidului în tubul manome- trului, mm	$\sigma_{zg}$ , J/m <sup>2</sup>				

## Lucrarea 7

### Adsorbția acizilor organici

din soluții pe suprafața adsorbantilor solizi

Scopul lucrării: construirea izotermei de adsorbție, determinarea constantelor ecuației empirice a lui Freundlich, compararea activității adsorbitive a diferiților acizi organici monobazici pe cărbunele activ

Utilizăm materialele și reactivii: balanța tehnică cu greutăți, scutritor, 12 balonașe cu capacitatea de 100 ml, 6 pahare rezervoare, pipete, soluție de acid acetic, un alt acid organic recomandat de profesor, soluție de NaOH, fenolftaleina, cărbune activ, hârtie de filtru

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

Prin diluarea soluției de acid acetic cu concentrația de 0,5 mol/l se obțin soluții cu concentrații de 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05 mol/l conform tabelului

Volumele apei, ml	0	20	40	60	80	90
Volumele soluției de acid acetic, ml	100	80	60	40	20	10
Concentrația soluției, $C_0$ , mol/l						

În 6 balonase de sticlă se introduc câte 50 ml din fiecare soluție și câte 1 g de carbune activ dispersat fin și cantarit la o balanță tehnică. Balonasele se agită periodic 20 min utilizând scuturătorul. Timpul necesar pentru stabilirea echilibrului se utilizează pentru determinarea concentrațiilor existente  $C_e$  a acestor soluții prin titrarea, ori cu o soluție de NaOH cu concentrația de 0,1 mol/l, folosind drept indicator fenolftaleina. Apoi în 6 balonase uscate se introduce soluțiile cu carbune activ iar filtratul (primele porții se aruncă) se titrează cu aceeași soluție de NaOH, până la apariția unei soluții violet egale cu cea folosită la titrarea inițială. Fiecare probă se titrează de 2-3 ori și se determină valoarea medie a concentrațiilor inițiale  $C_0$  și de echilibru  $C$ .

Adsorbția  $x$  se determină cu formula:

$$x = \frac{(C_0 - C)V}{m \cdot 1000} \quad (IV.87)$$

unde  $V$  este volumul soluției de carbon activ, ml, în care s-a petrecut adsorbția. Se trasează izoterma de adsorbție  $x = f(C)$ . Pentru evaluarea constantelor  $K$  și  $n$  a ecuației lui Freundlich  $x = KC^n$  se folosește reprezentarea grafică  $\lg x = f(\lg C)$ . Din panta dreptei obținute și ordonata la origine se pot afla valorile  $K$  și  $n$  (figura IV.19). Utilizând constantele  $K$  și  $n$  se deduce mărimea adsorbției  $x$  corespunzătoare unei concentrații  $C$ . Se trasează izoterma adsorbției și se compară valorile adsorbției calculate și determinate experimental. Aplicând ecuația lui Freundlich și constantele  $K$  și  $n$  se poate evalua  $x_m$  pentru orice valoare a argumentului  $C$ .

Ecuația lui Freundlich este valabilă în domeniul concentrațiilor mici. La concentrații mici de adsorbt,  $\lg n \gg 1$  și  $x$  crește rapid o dată cu concentrația adsorbatului. La concentrații mari de adsorbt,  $\lg n \approx 0$  și adsorbția  $x$  va atinge o mărime maximă. Cu cât mai mică este mărimea  $n$  (adică la concentrații mici de adsorbt) se atinge limita de saturare și atât este mai mare activitatea adsorbtivă a adsorbentului și de aceea este mai mică valoarea exponentului  $n$ . Într-adevăr, activitatea superficială a acizilor organici crește în seria omologă în funcție de numărul  $n$  (vezi Anexa I), iar exponentul  $n$  este mic, mai ales experimental pentru seria acid acetic-acid valerianic, scade de

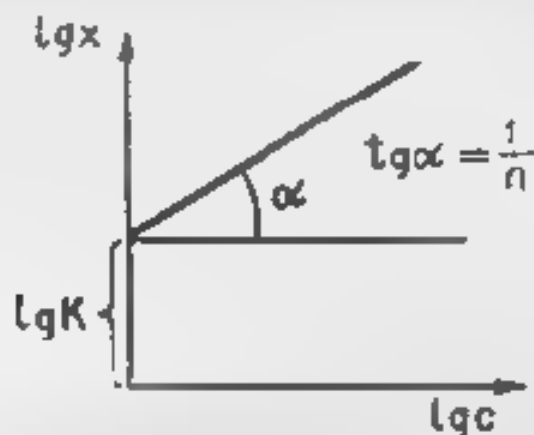


Fig. IV.19 Determinarea constantelor empirice ale ecuației lui Freundlich

la 0,5 până la 0,23. Evident constanta  $K$  va crește în seria omoloaga

Se recomandă studiul paralel al adsorbției unui alt acid organic monobazic (după alegerea profesorului), utilizând același mod de lucru și de interpretare a datelor experimentale pentru documentarea valabilității ecuației empirice a lui Freundlich în aprecierea activității adsorbitive și, prin urmare, a eficacității procesului de adsorbție.

Datele se introduc în următorul tabel:

Până la adsorbție		După adsorbție				
$V_{\text{NaOH}}$ ml	$C_0 \text{ CH}_3\text{COOH}$ mol/l	$V_{\text{NaOH}}$ ml	$C \text{ CH}_3\text{COOH}$ mol/l	$x$ , mol/g	$\lg x$	$\lg C$

## Lucrarea 8

### Adsorbția coloranților din soluții apoase pe suprafața cărbunilor activi

**Scopul lucrării.** studiul adsorbției albastrului de metilen ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) pe suprafața cărbunilor activi prin metoda fotocolorimetrie, verificarea ecuației empirice a lui Freundlich pentru studiul adsorbției coloranților din soluții, determinarea constantelor empirice ale formulei lui Freundlich.

**Utilajul materialele și reactivii:** fotocolorimetru, scuturător centrifugă, cântar analitic cu greutate, pipete, flacoane cu capacitatea de 150 ml, balon cotat cu capacitatea de 250 ml, albastru de metilen, cărbune activ

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

Se cântăresc 0,1 g albastru de metilen la o balanță analitică și se dizolvă cu apă distilată într-un balon cotat cu capacitatea de 250 ml. În 5 balonașe uscate și numerotate se toarnă câte 100 ml apă distilată apoi în primul balonaș se introduc 100 ml din soluția inițială, se amestecă bine și se scot 100 ml soluție care se introduce în balonașul 2. Din balonașul 2 se scot iarăși 100 ml soluție care se introduce în balonașul 3. Astfel prin diluări succesive se prepară și celelalte soluții. În 6 balonașe uscate se introduc câte 50 ml din soluțiile obținute, inclusiv din soluția inițială, și câte 0,1 g (sau 0,05 g) cărbune activ dispersat într-o pulbere fină. Soluțiile se agită cu un scuturător timp de 15 min și se lasă 30 min pentru stabilirea echilibrului. După stabilirea echilibrului, separarea carburelui se face prin centrifugare timp de 2-3 min (sau prin



## Lucrarea 9

### Studiul adsorbției de schimb prin metoda potențiometrică

Scopul lucrării: trasarea curbei de titrare a ionitului și determinarea capacității de schimb la diferite valori ale pH-ului.

Utilajul, materialele și reactivii: pH-metru, un creuzet filtrant (sau o coloană de separare), biuretă, pipete, 10 balonașe de sticlă cu dopuri șlefuite, soluție tampon, soluție de NaCl (0,2 n), soluție de HCl (0,05 n), soluție de NaOH (0,1 n), soluție de HCl (0,1 n).

Examinarea curbelor de titrare a schimbătorilor de ioni permite determinarea categoriei la care aparține ionitul, numărul de grupe active și capacitatea de schimb a ionitului pentru diferite valori ale pH-ului. Curbele de titrare ale rășinilor sunt analoge curbelor de titrare ale acizilor și hidroxizilor solubili. În figura IV 20, care exprimă variația capacității de schimb cu pH-ul (pOH), curba I se referă la ionii monofuncționali cu proprietăți puternic acide sau puternic bazice, curba II cu proprietăți slab acide sau slab bazice, curba III aparține ionților bifuncționali cu proprietăți puternic și slab acide sau bazice, iar curba IV ionților polifuncționali (alumosilicaților, solului), capacitatea de schimb a cărora crește o dată cu creșterea pH-ului (pOH).

Mărirea pH (pOH) duce la disocierea grupelor active acide (bazice), mărind și capacitatea de schimb a ionitului. Cationii puternic acizi participă la schimbul ionic începând cu mediul acid și atingând mărimea maximă a capacității de schimb de asemenea în mediul acid, pe când la cationii slab acizi capacitatea de schimb este mică și chiar nulă în mediul acid și crește în mediul al-

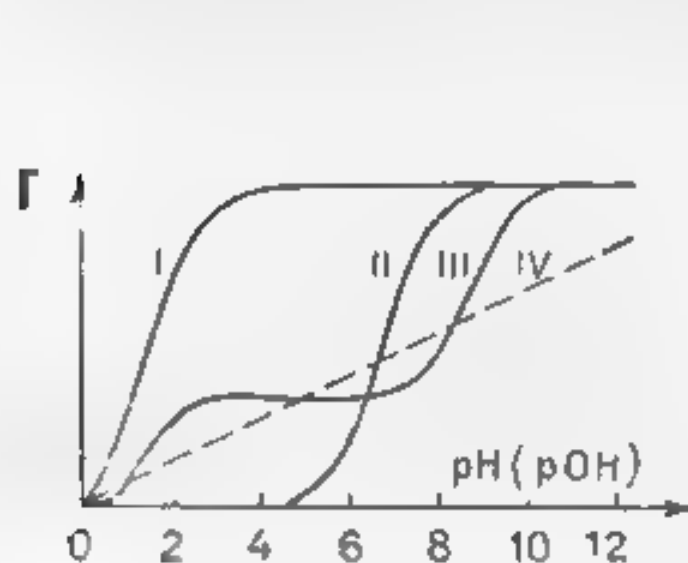


Fig. IV 20. Variația capacității de schimb a ionitilor de diferite natură cu pH (pOH)

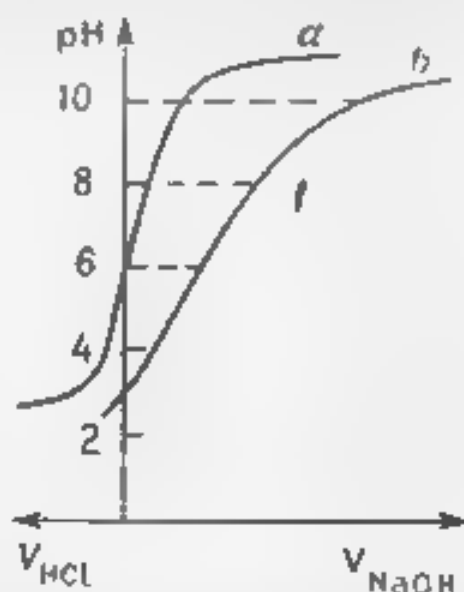


Fig. IV 21. Curbele de titrare a sărurilor (a) și a rășinilor (b).

culin în urma disocierii grupeor active acide. Raționamente analoge pot fi făcute și pentru anioniți.

Echilibrul de schimb ionic între faza solidă a ionitului și soluția cu o concentrație constantă de electrolit (sare) poate fi atins într-un timp aproape de 24 ore pentru ioni puternic acizi sau bazei și, aproximativ o săptămână pentru cei slab acizi sau slab bazei. Dacă vom titra așa un amestec la echilibru și vom compara curba de titrare a electrolitului (a) și a electrolitului în prezența ionitului (b) (figura IV 21), vom observa că curba de titrare a sării în prezența ionitului este deplasată spre dreapta față de curba de titrare a sării pure. Distanța dintre curbe lăsată pe axa abscisei la un pH constant exprimată în mmololi de echivalenți de NaOH (mmololi de echivalenți de cationi care au participat în procesul de schimb al unui gram de ionit) reprezintă capacitatea de schimb  $\Gamma$  a ionitului la pH-ul respectiv:

$$\Gamma = \frac{C(V_2 - V_1)}{1000 m} \quad (\text{mmol/g}) \quad (\text{IV } 99)$$

unde  $V_2$  — numărul de ml de NaOH care s-au consumat la titrare în prezența ionitului;  $V_1$  — fără ionit,  $C$  — concentrația normală a soluției de NaOH, concentrația molară a echivalentului exprimată în mmol/l;  $m$  — masa ionitului.

### Modul de lucru

În 10 baloane de sticlă cu dopuri șlefuite (cu capacitatea de 200 ml) se introduc câte 1 g de ionit cu proprietăți acide în formă hidrogenică. Cântărirea se face cu precizie de 1 mg. Pentru trecerea ionitului în formă hidrogenică printr-un creuzet filtrant cu cationit se trece o soluție de HCl 0,05 n până când concentrația filtratului va fi egală cu concentrația soluției inițiale. Ionitul tratat cu acid clorhidric se spală cu apă distilată până la proba negativă (lipsa acidului în filtrat), după care se usucă.

În fiecare balon se toarnă câte 50 ml soluție de NaCl 0,2 n și diferite cantități soluție de NaOH 0,1 n (de la 1 până la 10 cm<sup>3</sup>). Apoi în fiecare balon se adaugă apă distilată, pentru ca volumul total să fie egal cu 100 ml. Baloanele se astupă și se lasă pe 2-3 zile, agitându-le periodic (până la atingerea echilibrului). Din fiecare soluție se ia câte 3 probe paralele și se măsoară pH-ul în prezența ionitului. În prealabil se efectuează etalonarea electrodului de sticlă cu ajutorul soluțiilor tampon cu pH-ul cunoscut. În baza datelor experimentale se trasează graficul  $\text{pH} = f(V, m)$ . Dacă cationitul are proprietăți puternic acide și adsorbția de schimb are loc în regiunea pH-ului puternic acid, titrarea se face în mod normal cu o soluție de acid. Pentru a obține curba de titrare a soluției sării, la 50 ml soluție de NaCl 0,2 n, se adaugă (50 —  $V$  ml NaOH) ml H<sub>2</sub>O și se măsoară pH-ul după fiecare porție de soluție de NaOH 0,1 n adăugată. Curbele de titrare a sării pure a și a sării în prezen-



la cationitului  $b$ , se trasează pe același grafic (figura IV 21). După diferența valorilor volumului de NaOH care se referă la aceeași valoare a ordonatei se calculează capacitatea de schimb a ionitului conform ecuației (IV 99). Determinând diferențele  $V_2 - V_1$  peste fiecare 0,5 unități de pH și evaluând capacitatea de schimb, se va analiza variația capacității de schimb cu pH ul.

Datele se expun în tabel:

Nr. balonului	$V_{NaCl}$ , ml	$V_{H_2O}$ , ml	$V_{NaOH}$ , ml	pH	pH ul după adsorbție	pH + 0,5 pH	$V_2 - V_1$ , ml	$\Gamma$ mmol/g
---------------	-----------------	-----------------	-----------------	----	----------------------	-------------	------------------	-----------------

## Lucrarea 10

### Studiul echilibrului adsorbției de schimb

Scopul lucrării: determinarea constantei echilibrului de schimb ionic și a capacității totale de schimb a unui cationit.

Utilajul, materialele și reactivii: balanța tehnică analitică, 5 g de cationit, 10 balonașe de sticlă cu capacitatea de 100 ml, buretă, pipete, soluție de NaOH 0,02 n, soluție de KCl 0,1 n.

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

În 10 flacoane se introduc câte 0,5 g de cationit și se adaugă volume diferite soluție de KCl 0,1 n, începând de la 50 ml până la 5 ml (micșorând consecutiv volumul soluției sări cu 5 ml) și apă distilată, astfel încât volumul total să fie egal cu 50 ml. Soluțiile se agită periodic timp de 24 ore, până la atingerea echilibrului. Concentrațiile inițiale ale soluțiilor obținute se determină cu formula:

$$C = \frac{C_{KCl} V_{KCl}}{V_{KCl} + V_{H_2O}}$$

După stabilirea echilibrului din fiecare balon se iau câte 10 ml soluție și se titrează cu soluție de NaOH 0,02 n.

În cazul ionilor monovalenți în soluție la echilibru are loc reacția



caracterizată prin constanta de echilibru

$$K = \frac{[RMe][H^+]}{[RH][Me^+]} \quad (IV.100)$$

Notând prin  $b_m$  capacitatea de schimb a rășinii exprimată în milimoli de echivalenți la 0,5 g ionit,  $C_0$  cantitatea inițială a sărui (milimoli de echivalenți);  $b$  cantitatea de ioni care au participat la reacția de schimb (milimoli de echivalenți), vom obține

$$K = \frac{b^2}{(C_0 - b)(b_m - b)} \quad (\text{IV } 101)$$

sau

$$\frac{b_m - b}{b} = \frac{1}{K} \frac{b}{(C_0 - b)}$$

Prin divizarea la  $b_m$  obținem:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_m} + \frac{1}{K b_m} \frac{b}{C_0 - b} \quad (\text{IV } 102)$$

Cunoscând mărimea  $C_0$  și cantitatea ionilor de hidrogen dezlocuit la echilibru  $b$ , determinată prin titrare, din dependența liniară  $\frac{1}{b} = f\left(\frac{b}{C_0 - b}\right)$ , se calculează valoarea constantei de echilibru  $K$  și capacitatea de schimb  $b_m$  care se recalculează referitor la un gram de ionit (figura IV 22)

Datele se introduc în tabel

Nr. balo- nașului	$V_{\text{HCl}}$ , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , ml	$C_0$ mmol	$b$ mmol	$1/b$ , mmol <sup>-1</sup>	$(C_0 - b)$ mmol	$\frac{b}{C_0 - b}$	$K$
----------------------	--------------------------	----------------------------------	------------	----------	-------------------------------	---------------------	---------------------	-----

Valoarea constantei de echilibru se va evalua pentru fiecare concentrație cu formula (IV 101), utilizând mărimea grafică  $b_m$ , după care se va calcula media aritmetică  $K_m$ .

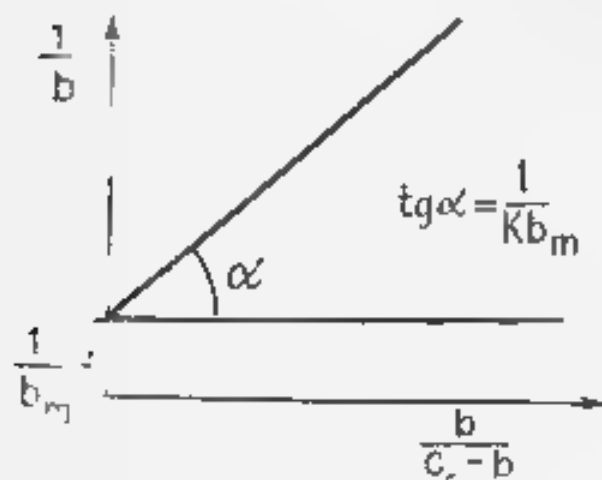


Fig. IV 22. Determinarea grafică a constantei de schimb ionice

## Capitolul IV.A

### OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE

Întrucât sistemele coloidale după gradul de dispersie ocupă o poziție intermediară între dispersiile grosiere și cele moleculare, ele pot fi obținute pe două cai: prin condensarea (agregarea) moleculelor și ionilor din soluție în particule coloidale și prin dispersarea (aramitarea) particulelor grosiere în particule mici de dimensiuni coloidale.

Condițiile necesare pentru obținerea unui sol liofob independent de metoda de obținere, sunt insolubilitatea sau solubilitatea mică a fazei dispersate în mediul de dispersie și prezența stabilizatorului pentru a împiedica agregarea particulelor mici în particule mari în procesul de dispersare și creșterea lor în procesul de condensare.

#### IV.4.1. Prepararea solilor liofobi prin condensare

Procesul de formare a unei faze condensate cristaline într-un mediu lichid sau lichid într-un mediu gazos decurge în două etape: 1) apariția germinilor (nucleelor) de cristalizare sau condensare proces numit germinare și caracterizat cu viteza  $u_1$ , 2) creșterea germinilor, caracterizată prin viteza  $u_2$ . Apariția fazei noi poate fi provocată și prin proces de condensare eterogenă, când urmele de praf sau alte impurități servesc drept germeni de condensare sau ca proces de condensare omogenă pe suprafața germinilor de condensare formați în urma fenomenelor de fluctuație.

Pentru ca nucleele formate în urma procesului de germinare să nu dispară (conform legii lui Thomson) și pentru a favoriza creșterea nucleelor este necesară menținerea în sistem a unei stări metastabile de înaltă suprasaturare, caracterizată prin raportul de suprasaturare  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{p_{ss}}{p_s} \text{ și } \gamma = \frac{C_{ss}}{C_s} \quad (\text{IV.103})$$

unde  $p_s$  — presiunea vaporilor saturați deasupra suprafeței plane a lichidului,  $p_{ss}$  — presiunea vaporilor suprasaturați,  $C_s$  — solubilitatea fazei solide (concentrația soluției saturate),  $C_{ss}$  — concentrația soluției suprasaturate.

Viteza de apariție a germinilor  $u$  crește o dată cu creșterea gradului de suprasaturare.

Conform relației empirice a lui Weimarn:

$$u_1 = \text{const} \frac{C_{ss} - C_s}{C_s} \quad (\text{IV.104})$$

și crește o dată cu mărirea concentrației de suprasaturare și micșorarea solubilității. Considerând apariția germinelor un fenomen de fluctuație, vom corela viteza  $u_1$  cu probabilitatea fluctuațiilor de densitate  $P$

$$P = \text{const} e^{-\Delta G/RT} \quad (\text{IV.105})$$

unde  $\Delta G$  este variația entalpiei libere în procesul dat, și exprimă viteza de germinare prin următoarea relație:

$$u_1 = k e^{-\Delta G/RT} \quad (\text{IV.106})$$

unde  $k$  este o constantă

Din punct de vedere termodinamic, apariția fazei noi într-un sistem omogen va fi însoțită de o schimbare a entalpiei libere a sistemului. Formarea și creșterea germinilor fazei noi este un proces spontan de trecere din starea metastabilă de suprasaturare în starea stabilă a fazei condensate, cu excepția primei etape a apariției germinilor și creșterii lor până la o rază critică, proces acompaniat de mărirea entalpiei libere în urma apariției suprafeței noi. Variația energiei lui Gibbs la formarea unei picături cu raza  $r$  într-un proces izoterm reversibil de condensare se va exprima prin relația:

$$\Delta G = \frac{V}{V_m} (\mu_l - \mu_g) + \sigma_s = n(\mu_l - \mu_g) + E_s \quad (\text{IV.107})$$

unde  $V$  — volumul picăturii,  $V_m$  — volumul molar al lichidului,  $n$  — numărul de moli ai substanței condensate,  $E_s$  — energia superficială. Pentru forma sferică a picăturii formula (IV.107) devine

$$\Delta G = \frac{4/3\pi r^3}{V_m} (\mu_l - \mu_g) + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{IV.108})$$

Primul termen din membrul drept al ecuației are o valoare negativă în condițiile de suprasaturare, pe când termenul al doilea este întotdeauna pozitiv. De aici rezultă că funcția  $\Delta G = f(r)$  se caracterizează printr-un punct extremal, pentru o rază critică  $r_{cr}$ . Ecuația care exprimă condițiile punctului extremal va fi

$$\frac{d\Delta G}{dr} = \frac{4\pi r_{cr}^2}{V_m} (\mu_l - \mu_g) + 8\pi r_{cr} \sigma = 0 \quad (\text{IV.109})$$

unde

$$\mu_g - \mu_l = \frac{2\sigma V_m}{r_{cr}} \quad (\text{IV.110})$$

Exprimând potențialele chimice prin presiunile de vaporii respective, vom obține ecuația lui Thomson.

$$\ln \frac{p_{ss}}{p_s} = \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r_{cr}} \quad (IV 111)$$

Rezultă că presiunea vaporilor suprasaturați deasupra germenului cu raza critică este egală cu presiunea vaporilor saturați deasupra suprafeței curbate a germenului cu raza critică  $p_{ss} = p_{cr} = p_a$ . Aspectul curbei  $\Delta G = f(r)$  (figura IV 23) indică o valoare maximă pentru  $\Delta G_{cr} \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} < 0 \right)$ .

Apariția germenilor cu rază mai mică decât cea critică din punct de vedere termodinamic nu este justificată, din care cauză procesul apariției și creșterii germenilor fazei noi până la  $r = r_{cr}$  a fost numit de către Gibbs paradox termodinamic. Întrucât  $r_{cr}$  are valori între 1 - 100 nm, procesul de apariție și creștere al germenilor până la  $r = r_{cr}$  nu poate fi explicat pornind din considerente termodinamice, realizându-se într-un mediu omogen conform mecanismului fluctuațiilor. În punctul maxim al funcției  $\Delta G = f(r)$  (figura IV 23) sistemul este nestabil și se caracterizează prin egalarea a două tendințe: de apariție și dispariție a germenilor cu  $r = r_{cr}$ . La o presiune de vapori mai mică decât  $p_{cr}$  apariția germenilor este însoțită de procesul spontan de evaporare (conform legii lui Thomson). La o presiune de vapori mai mare decât  $p_{cr}$  ( $p_{ss} > p_a$ ) are loc creșterea spontană a germenilor.

Variația maximă a energiei lui Gibbs în procesul de apariție a germenilor fazei noi cu  $r = r_{cr}$  se va deduce din relațiile (IV 108) și (IV 110).

$$\Delta G_{cr} = \frac{4}{3} \frac{\pi r_{cr}^3}{V_m} \left( - \frac{2\sigma V_m}{r_{cr}} \right) + 4\pi r_{cr}^2 \sigma = \frac{1}{3} E_{s, cr} \quad (IV 112)$$

Deci, bariera energetică a procesului de apariție a fazei noi este determinată numai de 1/3 din energia superficială a germenilor cu  $r = r_{cr}$ , celelalte 2/3 fiind compensate de componenta  $n(\mu_r -$

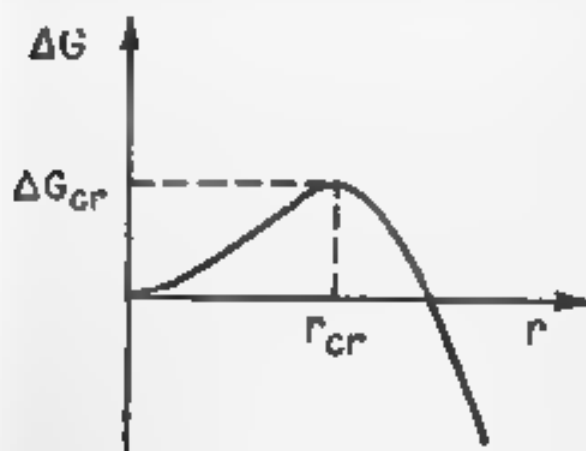


Fig. IV 23 Variația energiei lui Gibbs de formare a fazei noi, cu raza particulelor

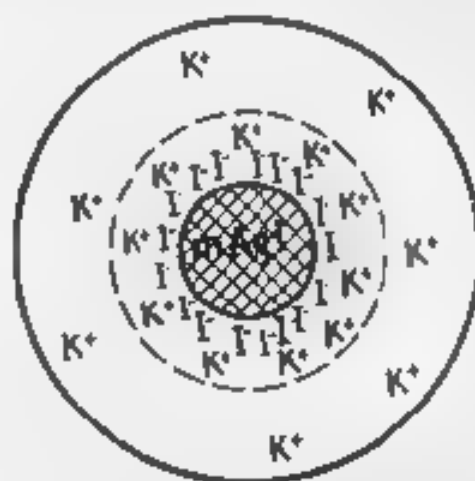


Fig. IV 24 Schema de structură a unei molecule dintr-un sol de iodură de argint

$\mu_s) < 0$  a transformării de fază convenabilă din punct de vedere tehnologic în condiție de supra-saturare. Ecuația (IV 112) este valabilă atât pentru condensarea omogenă, cât și pentru cea eterogenă. Conform teoriilor lui Weimann-Volmer, germenii de condensare apar la o valoare considerabilă a raportului de supra-saturare, cu atât mai mare, cu cât mai mică este raza germenului (legea lui Thomson). Apariția fazei noi (conform datelor experimentale) la un raport de supra-saturare mai mic decât cel prevăzut de teoria lui Weimann-Volmer este motivat prin faptul că, practic, impuritatea în mie din sistem împiedică germenizarea. În unele sisteme orizontale atât în cazul condensării omogene, cât și condensării eterogene  $\Delta G_{cr}$  se măsoară sub influența tuturor forțelor care duc la măsurarea tensiunii superficiale (umectarea, adsorbția moleculară și ionică). Totuși valoarea pozitivă a entropiei de germinare contribuie, de asemenea, la măsurarea laterală a energiei  $\Delta G_{cr}$ .

Conform mecanismului de creștere a germenilor de cristalizare prin difuzie, viteza procesului se exprimă prin legea lui Fick

$$u_1 = \frac{Ds}{\delta} (C_s - C) \quad (IV 113)$$

unde  $D$  — coeficientul de difuzie,  $s$  — suprafața cristolului;  $\delta$  — grosimea stratului de lichid prin care are loc difuzia ionilor sau moleculelor spre centrele de cristalizare.

Valorile vitezelor de apariție  $u_1$  și de creștere  $u_2$  a germenilor de cristalizare determină dimensiunile particulelor fazei noi. Atunci când  $u_1 = u_2$  în sistem apare un număr mare de germeni care se caracterizează cu o creștere lentă și ca rezultat se obține un sistem coloidal. Când  $u_1 < u_2$ , în sistem apare un număr mic de germeni, care cresc cu o viteză mare și dau naștere cristalelor mari ce sedimentează.

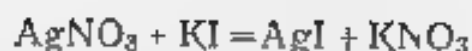
Atar  $u_1$  cât și  $u_2$  sunt proporționale cu «presunerea de condensare»  $(C_s - C)$ . Prin urmare, posibilitatea apariției particulelor coloidale depinde de concentrația soluțiilor. Obținerea solilor liofobi ca rezultat al reacției chimice din soluții diluate se explică prin faptul că în aceste condiții viteza de creștere a germenilor de cristalizare  $u_2$  este mică.

Adăugarea stabilizatorului, de asemenea, împiedică creșterea microcristalelor fazei disperse și, totodată, conferă particulelor o stabilitate agregativă.

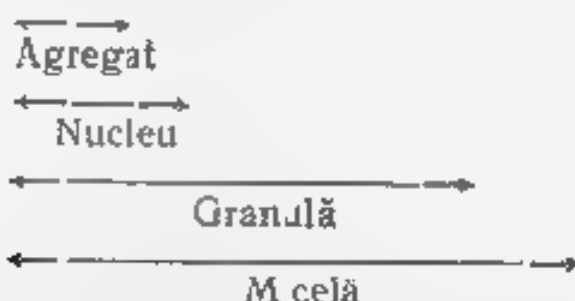
#### a) Procedee chimice de condensare

Sistemele coloidale pot fi obținute prin procedee chimice de condensare utilizând reacții de dublu schimb, de oxidare și reducere, de hidroliză etc.

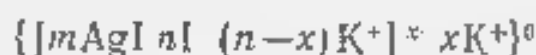
Obținerea solilor se realizează numai într-un anumit domeniu de concentrații al reactanților la amestecarea lor într-o anumită ordine și la respectarea condițiilor indispensabile. Spre exemplu, hidrosolul de AgI se formează în urma reacției de dublu schimb



numai în exces de  $\text{AgNO}_3$  sau  $\text{KI}$ . Acest exces de electrolit servește drept stabilizator al particulelor de  $\text{AgI}$ , formând pe suprafața lor stratul dublu electric (vez. figura IV.18). În exces de  $\text{AgNO}_3$ , conform regulii Panetii Fajans (vezi IV.3.6), pe suprafața agregate lor formate din molecule de  $\text{AgI}$  se absorb  $n$  ioni de  $\text{Ag}^+$ , numiți ioni determinanți de potențial. Nucleul particulei coloidale format din agregat ( $m$  molecule de  $\text{AgI}$ ) și  $n$  ioni determinanți de potențial  $m \text{ AgI} \cdot n \text{ Ag}^+$  va adsorbi  $(n-x)$  contraioni de  $\text{NO}_3^-$  într-un strat compact de adsorbție formând particula coloidală învelită cu un strat dublu electric și încărcată cu sarcină pozitivă. Particula coloidală  $\{m \text{ AgI} \cdot n \text{ Ag}^+ (n-x) \text{ NO}_3^- \}^{+x}$  se mai numește granulă și poate fi privită ca un polion. Sarcina electrică a granulei este compensată de contraionii de  $\text{NO}_3^-$  din stratul difuz. Sistemul format din particula propriu-zisă și ioni din stratul difuz constituie o micelă. Schema unei micle este redată în figura IV.24, iar structura ei poate fi exprimată prin formula micelară astfel:



În surplusul de  $\text{KI}$  solul de  $\text{AgI}$  va avea particulele propriu-zise negative datorită ionilor determinanți de potențial care poartă sarcină negativă  $\text{I}^-$ . Schema miclei se va exprima prin următoarea formulă micelară:



Solii hidroxizilor unor metale se prepară prin reacții de hidroliză:



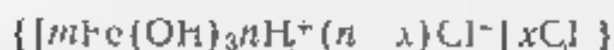
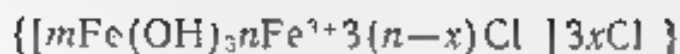
Prima treaptă a hidrolizei clorurii ferice se exprimă prin ecuația:



Drept stabilizator al solului de hidroxid feric, conform unor concepții, servește oxidelorura ferică, iar sarcina granule se datorește ionizării superficiale a oxidelorurii ferice. Schema miclei în acest caz va fi următoarea:



Conform altor concepții, solul hidroxidului feric poate fi stabilizat de ioni  $\text{Fe}^{3+}$  sau  $\text{H}^+$ .



Solii metalici se obțin prin reacții de reducere a sărurilor metalelor respective. Solul de aur metallic se poate obține prin reducerea soluției de clorură aurică cu formaldehidă, iar cel de argint prin reducerea soluției de nitrat de argint cu un amestec de tanin și sodă.

Se remarcă faptul că solurile suficient de stabile se obțin în prezența unei cantități mic de electrolit sau a unui exces mic de reactivi utilizați, ținând cont de faptul că electroliții destabilizează soluțiile coloidale.

#### b) Procesele fizice de condensare

Obținerea solilor prin condensare poate fi efectuată și pe cale fizică. Astfel prin răcirea lentă sau evaporarea îndelungată a soluțiilor reale se obțin soluții coloidale. O metodă de condensare fizică este metoda înlocuirii solventului, care se reduce la picurarea în apă a unei soluții al cărei mediu de dispersie este miscibil cu apa și volatil, iar faza dispersă este insolubilă în apă.

### IV.4.2. Obținerea solilor prin dispersare

Dispersarea unei substanțe nu se produce spontan, ci este un proces provocat care necesită consum de energie. Conform relației Gibbs-Helmholtz (IV.11):

$$\sigma = \epsilon + T \frac{d\epsilon}{dT}$$

la creșterea suprafeței cu 1 m<sup>2</sup> în condiții de reversibilitate lucrul utilizat este egal cu tensiunea superficială a interfeței nou formate. Micșorarea tensiunii superficiale în prezența substanțelor tensioactive sau ca rezultat al umectării conduce la diminuarea rezistenței mecanice a fazei condensate și în consecință la facilitarea dispersării (lucrările lui Rehbinder). Dispersarea fizică poate fi realizată prin metode mecanice, electrice, folosirea ultrasunetului și a altor agenți fizici.

Dispersarea mecanică se realizează în mori coloidale de diferite tipuri, care permit atât dispersarea uscată, cât și măcinarea umedă în prezența stabilizatorului. Adsorbția stabilizatorului, care, de obicei, este o substanță tensioactivă și patrunde în microfisurile suprafeței substanței solide, ușurează dispersarea, împiedicând, în același timp, agregarea pulberii coloidale prin formarea la suprafața particulelor a straturilor de adsorbție.

Dispersarea electrică a solidelor este utilizată pentru obținerea



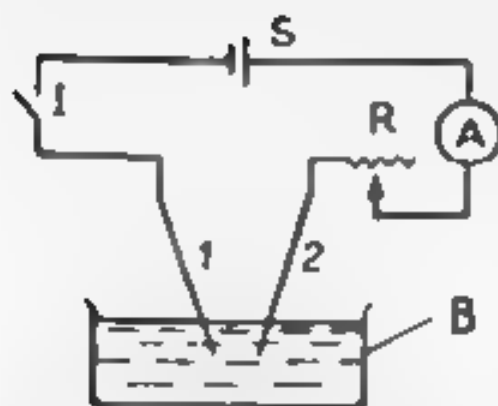


Fig. IV 25. Instalația de dispersare electrică după Breiding

severă ca în cazul în care grupă de sistemului periodic. La în-  
trunirea în lichidul B care este mediu de dispersie a electrolitului  
cu  $U = 2$  volt, se poate forma un arc electric care este în-  
terzis de rezistorul R. Interupătorul I cu o sursă de curent  
constant  $S$  de 80-100 V prin atingerea usor a capetelor electro-  
zilor introduse în lichid se formează un arc electric (figura IV 24).

Formarea particulelor coloidale de metal se produce în urma  
vaporației electrolitului la temperatura ridicată a arcului electric care  
se produce prin condensarea vaporilor formați la temperatura mai joasă  
de dispersant. Rezultatul metodei arcului electric în  
electrolit produce particule de dispersant, care și de condensate.

Deoarece metoda Breiding este utilizată frecvent la prepararea  
de dispersii de  $S$  fig. metodele care se utilizează în industria metal-  
lor pentru alumină, carbon, suprafațe tratate etc. în diverse  
medii de dispersie. La dispersarea cu ultrasunete a metalelor ge-  
nerale (Al, Ag, Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Sn, Bi) este necesară pre-disper-  
sarea preliminară a acestora într-o dispersie groasă.

Opoziție aparte ocupă peptizarea (dispersia chimică) — pro-  
cesul direct în soluție prin precipitarea anilor coagulați prin coagulare  
cu apă sau cu o soluție de electrolit. Într-o peptizare  
prin electroliză este un fenomen invers coagularii și se produce  
într-un mediu care a provocat coagularea. După  
metodele Breiding și Breiding prin metodele mecanice.

prin spargerea cu apă a precipitatului proaspăt obținut și  
distribuirea acestuia de electrolit care a provocat comprimarea  
structurii electrolitului în mediu care are loc restabilirea structurii  
de electrolit care dă naștere repulsiei electrostatice a particulelor  
și redispersarea acestora.

prin spargerea precipitatului cu electrolit care provoacă pe-  
ptizarea și dispersia. Peptizarea este o metodă care se utilizează  
în industria electrolitului pe suprafața particulelor pre-  
cipitate, pe precipitatul atomic și încălzirea lor cu sarcina electri-  
că. Se realizează în mod obișnuit în soluții de argint sau pr-  
zența hidrogenului solubile hidroxizi metalei insolubile în pre-  
zența soluțiilor de electrolit. După metoda Breiding se  
peptizează precipitatul de electrolit de  $Fe(OH)_3$ , vor fi necesare par-

culele cu sarcină electrică și datorită respingerii electrostatice ele se vor desprinde din precipitat dând naștere hidrosolului de hidroxid feric. Peptizarea disolutivă se produce ca urmare a unei reacții chimice între electrolit și o parte a precipitatului, formând un compus solubil cu acțiune peptizantă. De exemplu, la adăugarea soluției diluate de HCl la hidroxidul feric se va obține oxidorura ferică având rolul de peptizator:



Se amănționează că la adăugarea peptizatorului precipitatul numai parțial trece în sol și masa precipitației redispersat este maximă pentru o concentrație medie  $C_m$  de peptizator, pentru  $C > C_m$  peptizatorul electrolit provoacă comprimarea stratului dublu electric și coeficientul de peptizare scade. Peptizarea este un proces de dispersare chimică (dizolvare coloidală) care se produce fără aport de energie exterioară fiind mai mult un proces de stabilizare a particulelor primare de precipitat aflat proaspăt obținut.

Sistemele coloidale liofile se obțin prin dispersarea spontană a fazei dispersate în mediu de dispersie fără agent de stabilizare, fiind sisteme termodinamic echilibrate.

### IV 4.3. Metode de purificare a solilor

Stabilitatea solilor liofobi este asigurată de prezența unui exces de electrolit care conferă sarcina particulelor coloidale formând stratul dublu electric. O cantitate mai mare de electrolit de regulă nu crează stabilitatea și chiar provoacă distrugerea soluției.

Există diverse metode de purificare a dispersiilor coloidale de către cele cu moleculare ce rezultă dintr-un proces de formare și special de condensare chimică, a soluțiilor coloidale. În scopul purificării se folosesc dispozitive numite dializoare prevăzute cu membrane semi-permeabile (pergament, colodiu, acetilceluloză, celofan etc.) care permit difuzia micromoleculelor și ionilor sub acțiunea unui gradient de concentrație în timp ce particulele coloidale mari nu se pot depăși prin porii membranelor diazante. Pentru dializator propus de Graham (1861) pentru purificarea solilor coloidale este compus dintr-un vas fără fund 1 astupat cu o membrană diazantă în care se toarnă soluția coloidală nepurificată. Vasul 1 se introduce în alt vas exterior 2 ce conține apă distilată (figura IV 26).

Prin intermediul de difuzia moleculelor și ionilor prin membrana și creșterea de gradientul de concentrație, procesul de dializă poate fi intensificat prin spălarea membranei diazante cu un curent de apă distilată în vederea sporirii gradientului de concentra-

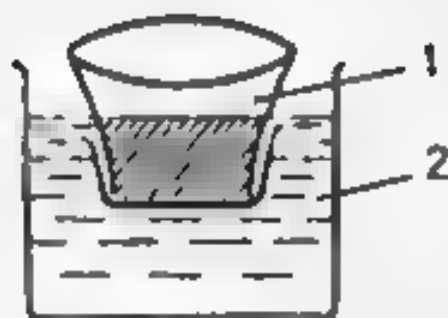


Fig. IV 26 Dializor Graham

te. Dializa se mai intensifică prin mărirea temperaturii și suprafeței membranei dializante.

Un exemplu al osmosisului este dat de la caldarea unei soluții de zahăr în apă. Dacă zahărul nu se va concentra în soluție, atunci osmosisul nu va avea loc. Dacă însă zahărul se va concentra în soluție, atunci osmosisul va avea loc. În acest caz, osmosisul este osmosisul de apă. Pentru a evita osmosisul, se folosește la vaporizare un aparat care are o membrană semipermeabilă care se găsește în contact cu soluția de zahăr. Dacă osmosisul are loc, atunci osmosisul este osmosisul de apă. Pentru a evita osmosisul, se folosește la vaporizare un aparat care are o membrană semipermeabilă care se găsește în contact cu soluția de zahăr. Dacă osmosisul are loc, atunci osmosisul este osmosisul de apă.

Un exemplu al osmosisului este dat de la caldarea unei soluții de zahăr în apă. Dacă zahărul nu se va concentra în soluție, atunci osmosisul nu va avea loc. Dacă însă zahărul se va concentra în soluție, atunci osmosisul va avea loc. În acest caz, osmosisul este osmosisul de apă. Pentru a evita osmosisul, se folosește la vaporizare un aparat care are o membrană semipermeabilă care se găsește în contact cu soluția de zahăr. Dacă osmosisul are loc, atunci osmosisul este osmosisul de apă. Pentru a evita osmosisul, se folosește la vaporizare un aparat care are o membrană semipermeabilă care se găsește în contact cu soluția de zahăr. Dacă osmosisul are loc, atunci osmosisul este osmosisul de apă.

Membrana semipermeabilă se utilizează și pentru concentrarea unor soluții. Dacă o soluție de zahăr este concentrată, atunci osmosisul va avea loc. În acest caz, osmosisul este osmosisul de apă. Pentru a evita osmosisul, se folosește la concentrare un aparat care are o membrană semipermeabilă care se găsește în contact cu soluția de zahăr. Dacă osmosisul are loc, atunci osmosisul este osmosisul de apă.

## Lucrarea II

### Prepararea și purificarea soluțiilor coloidale

**Scopul lucrării:** prepararea soluțiilor coloidale prin metode de condensare fizică și chimică, precum și prin peptizare; scrierea reacțiilor de obținere a solilor; exprimarea structurii micelilor prin formule micelare, determinarea sarcinii particulei coloidale a solilor colorați, care se va lua în considerare la scrierea formulelor micelare; observarea opalescenței ca fenomen caracteristic solilor; purificarea solului de hidroxid feric prin metoda dializei. Soluțiile coloidale preparate se vor folosi pentru studiul fenomenelor electrocinetice și de coagulare în lucrările ulterioare.

**Lista rețetelor:** materialele sunt respective: pentru metodele fizice, o cârmă de pectin pur (1), un tub de sticlă cu stop (2) care poate păstra aerul, baste de filtru, apă distilată, soluții coloidale: clorura de fier(III), iodura de potasiu, nitrat de argint, permanganat de potasiu, fosfat de sodiu, sodie carbonate, amidon, carbonat de amoniu, acid oxalic, hexamocarat(II) de potasiu, acid clorhidric.

#### A. Procedee de condensare fizică

1. **Prepararea solului de colofoniu (metoda înlocuirii solventului).** În prealabil se prepară o soluție de 1-2% de colofoniu în alcool etilic. Apoi se toarnă cu precauție sub agitare energică 5 ml de soluție înaltă în 50 ml apă distilată. Din sarcina coloidală este posibil să se formeze un sol de colofoniu. Particulele coloidale de colofoniu sunt încărcate negativ. În funcție de gradul de încălzire și de concentrația solului variază de la albă, la galben până la roșu. Dacă se adaugă un sol de colofoniu la un grad înalt de dispersie, pe o soluție de apă de directia luminii incidente se observă o aureolă difuză, determinată de lumina difuzată care lată de un naștră de apă. Dacă este mai bogată în radiații cu lungime de undă mai scurtă, de exemplu, se toarnă apoi într-o cârmă cu pereți paraleli soluția și se privește lateral în întinșime cu un ochelar de protecție. Dacă se privește perpendicular pe direcția fascicului incident, se observă un arc de luminozitate în fundul cârmei. Experiența se repetă pentru comparație cu apă distilată.

2. **Prepararea solului de sulf.** Prin macerare îndelungată sulf în apă caldă se poate obține o suspensie stabilă de sulf în apă. Solul nedizolvat se clarifică prin filtrare. 2 ml de clarificat se pune sub agitare periodică în 20-25 ml apă distilată. Se formează un sol de sulf negativ, stabilizat probabil ca impuritate cu o cantitate de sulf. Pentru a observa opalescența, soluția se va examina în lamina dublă și transpusă (culoarea soluției în lumina

dizata este a lastrine iar in lumina transmisă galben roșietică).  
Lăsați să se așeze a doua oră. Se toarnă în centrul becului  
pe puțin apă pentru a curăța dintr-o dată principiul. După o perioadă  
necaoasă, se va observa conul lui Tyndall.

#### B. Procedee de condensare chimică

3. **Prepararea solului de dioxid de mangan prin reacția de re-**  
**ducere** Într-un sol de dioxid de mangan este determinată de  
reacția de reducere a permanganatului de potasiu cu tiosulfatul  
de sodiu conform ecuației:



Solul se prepară în mod următor: 5 ml soluție 0,1 mol/l de per-  
manganat de potasiu se toarnă în 45 ml apă distilată. Apoi se  
adăuga cu picătura 1-1,5 ml soluție de 0,1 mol/l tiosulfat de  
sodiu. În exces de  $\text{KMnO}_4$  se formează un sol vâscos roșietic de  
dioxid de mangan. Se adăugază puțin apă pentru a dilua.

Să se scrie reacția de condensare și să se reprezinte

4. **Prepararea solului iodur de argint prin reacția de dublu**  
**schimb** Într-un flacon se toarnă 10 picături soluție  $\text{AgNO}_3$   
0,1 mol/l și se adăugă 100 ml apă distilată, după care se toarnă  
10 picături soluție de iodură de potasiu 0,1 mol/l. Se va  
observa în soluție formarea de argint negru în exces de  $\text{AgNO}_3$ . Particulele  
negre sunt caracterizate de sarcina pozitivă.

Pentru prepararea solului de iodură de argint negativă în  
sursă de KI, 10 picături soluție KI 0,1 mol/l se vor dilua cu  
100 ml apă distilată în vâsc de 100 ml. Apoi la agitare per-  
manganat se va adăuga picătura 1 ml soluție  $\text{AgNO}_3$  (0,1 mol/l).  
Se va observa în soluție formarea de argint cu particulele negative.

Pentru prepararea solului de iodură de argint negativă se adău-  
găuți vor avea o culoare albastruie.

Să se observe conul lui Tyndall.

Să se scrie reacția de formare a solilor și să se prezinte schema  
micelelor.

5. **Prepararea solului albastrului de Berlin prin reacția de dublu**  
**schimb** Într-un flacon se toarnă 0,5 ml soluție  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
0,1 mol/l și se adăugă 100 ml apă distilată. În soluția obținută se  
adăugă 10 picături soluție de  $\text{FeCl}_3$  saturată de  $\text{FeCl}_3$ .  
Se va observa în soluție formarea albastrului de Berlin, culoarea albastru  
de Berlin se va observa la adăugarea 1-2 picături soluție sa-  
turată de  $\text{FeCl}_3$ .

În exces de  $\text{FeCl}_3$  solul albastru de Berlin se prepară în mo-  
dul următor: 0,1 ml soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  se vor dilua cu apă  
distilată până la un volum de 100 ml. În soluția diluată obținută  
se adăugă 10 picături soluție de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,1 mol/l). Se obține soluția albastru de Berlin.

De scris reacția de formare a solului și de reprezentat schema  
structurii micelelor.

6. **Prepararea solului de hidroxid feric prin reacția de hidroliză**  
Într-un flacon se toarnă 100 ml apă distilată și se încălzește până



10. Într-un becur se introduce 7 picături soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  și o picătură soluție  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,5 mol/l). La precipitarea obținută se adaugă o cantitate considerabilă de apă distilată și se amestecă cu o bugetă de sticlă. Precipitatul peptizează și se obține un sol albastru de Berlin.

8. Precipitatul se obține prin formula moleculară considerând ionul  $\text{Fe}^{3+}$  determinant de potențial.

11. **Prepararea unui sol de hidroxid feric.** În urma reacției dintre  $\text{FeCl}_3$  și  $\text{NaOH}$  se obține un precipitat de hidroxid feric. Se pregătește o soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  în 2 ml soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  se adaugă o cantitate de apă distilată până la un volum de 40 ml, după care se adaugă o soluție saturată de  $\text{NaOH}$  până la precipitarea completă a  $\text{Fe}^{3+}$ . Precipitatul obținut se va spăla de 2—3 ori cu apă distilată, pentru a îndepărta electrolitul, apoi se va separa în 2 părți aproximativ egale și se va trece în 2 flacoane. În primul flacon se va adăuga 10 ml soluție  $\text{HCl}$  (0,5 mol/l), după care se va agita. Precipitatul se va dizolva complet, obținându-se un sol de  $\text{FeCl}_3$  cu o culoare gălbenă. În al doilea flacon se va adăuga o soluție saturată de  $\text{NaOH}$  până la precipitarea completă a  $\text{Fe}^{3+}$ . Se obține un sol roșu brun de hidroxid feric. Acest sol nu se dizolvă în apă distilată, dar în soluție de  $\text{HCl}$  și în soluție de  $\text{NaOH}$  se dizolvă complet. Acest sol se poate folosi pentru studiul fenomenului de peptizare.

12. **Prepararea unui sol de hidroxid feric.** Se pregătește o soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  în 2 ml soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  se adaugă o cantitate de apă distilată până la un volum de 20 ml. Precipitatul obținut se va spăla de 2—3 ori cu apă distilată, pentru a îndepărta electrolitul, apoi se va separa în 2 părți aproximativ egale și se va trece în 2 flacoane. În primul flacon se va adăuga 2 ml de soluție saturată de  $\text{NaOH}$  până la precipitarea completă a  $\text{Fe}^{3+}$ . Se obține un sol roșu brun de hidroxid feric.

13. **Prepararea unui sol de hidroxid feric.** Se pregătește o soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  în 2 ml soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$  se adaugă o cantitate de apă distilată până la un volum de 20 ml. Precipitatul obținut se va spăla de 2—3 ori cu apă distilată, pentru a îndepărta electrolitul, apoi se va separa în 2 părți aproximativ egale și se va trece în 2 flacoane. În primul flacon se va adăuga 2 ml de soluție saturată de  $\text{NaOH}$  până la precipitarea completă a  $\text{Fe}^{3+}$ . Se obține un sol roșu brun de hidroxid feric.

#### D. Dializa solului de hidroxid feric

Într-o pungă dializabilă se introduce sticla de un sticlă și se introduce în sol produs format de hidroxid feric. Punga se introduce într-un vas cu apă distilată, care se schimbă în repetate rânduri pentru a realiza purificarea completă a solului. Ateza de eliminare a electrolitului va sporii în timpul procesului care va asigura venirea în contact a membranei semipermeabile cu apa distilată. Măsură procesului de dializă se urmărește prin

luarea probelor din lichidul exterior și efectuarea reacției calitative pentru Cl<sup>-</sup> cu nitratul de argint. Când reacția calitativă pentru Cl<sup>-</sup> da rezultate negative, dializa se consideră terminată.

De menționat că o dializă îndelungată provoacă coagularea solului drept urmare a eliminării nu numai a excesului de «impurități moleculare și ionice», ci și a celui care țâșnește din acesta care intră în componența miclei, servind ca stabilizator. Astfel în prealabil se determină timpul necesar pentru terminarea dializei, care se indică studentului.

## Capitolul IV.5

### PROPRIETĂȚILE CINETIC-MOLECULARE ALE SISTEMELOR DISPERSE

Teoria cinetic-moleculară, elaborată inițial pentru gaze, extinsă apoi pentru dispersii moleculare și ionice se aplică și la dispersiile coloidale. Specifică acestor sisteme este masa considerabilă a particulei  $M_p$ , numită masa de particulă care reprezintă un agregat format din  $n$  molecule și este egală cu  $nM$  unde  $M$  este masa moleculară a substanței ce formează faza dispersă.

Pentru o particulă coloidală sferică  $M_p$  poate fi determinată dacă cunoaștem raza particulei  $r$  și densitatea substanței dispersate  $\rho$ :

$$M_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (\text{IV.114})$$

Dacă masa substanței dispersate este  $m$ , atunci raportul  $m/M_p$  va fi egal numărului de particule  $n$  și  $m/M_p = n$  și  $n/V = c$  concentrația fazei dispersate într-o unitate de volum, numită concentrație numerică. Evident raportul  $c/N_A$  va constitui concentrația molară a fazei dispersate care pentru una și aceeași valoare  $m$  în cazul dispersiilor coloidale este cu mult mai mică în raport cu dispersiile moleculare.

În sistemele coloidale, spre deosebire de soluțiile moleculare, proprietățile coligative ca presiunea osmotică au valori neobservabile mult ca urmare a concentrației  $C$  foarte mici, iar proprietățile care depind de dimensiunile particulelor sunt mai slab sau puțin pronunțate. O dată cu mărirea dimensiunilor particulelor agitația termică devine mai atenuată, coeficientul de difuzie se micșorează, iar forța gravitațională care acționează asupra particulei crește. Studiul proprietăților cinetic-moleculare ale sistemelor dispersate prezintă o importanță ideologică-științifică fundamentală, contribuind la formarea concepției materialiste asupra lumii. Sistemele



coloidale sunt modele ideale pentru cercetarea proprietăților cinetice moleculare, deoarece mișcarea particulelor fazei disperse poate fi observată la ultramicroscop sau la un microscop cu mare putere măritoare.

Verificarea experimentală a postulatelor teoriei cinetice moleculare a condus la afirmarea științifică a existenței reale a moleculei, considerată inițial particula ipotetică. Pe lângă aceasta, fenomenele cinetice moleculare stau la baza elaborării diverselor metode experimentale ale analizei disperse.

Cele mai generale fenomene cinetice-moleculare care se produc în sistemele coloidale sunt mișcarea browniană, difuzia, osmoza, sedimentarea.

### *IV.5.1. Mișcarea browniană*

În anul 1928 botanistul R. Brown examinând la microscop particulele suspensilor vegetale (praf de polen) și ale celor de natură alogenică a observat mișcarea lor animată. Aceasta mișcare spontană, dezordonată și permanentă, este caracteristică tuturor sistemelor coloidale, purtând numirea de mișcare browniană.

Căci mișcarea browniană este agitația termică a moleculelor mediei în care disperse, în urma căreia impulsurile moleculare suportate de particulele dispersate în mediu se cumulează. Teoria statistică a mișcării browniene elaborată de către A. Einstein și M. Smoluhovski în 1905-1906 se bazează pe postulatul conform căruia probabilitatea mișcării haotice a particulelor în toate direcțiile este aceeași. Dezvoltarea acestor concepte a avut o importanță deosebită în explicarea fenomenelor de fluctuație a naturii statistice a echilibrului termodinamic și a principiului al doilea al termodinamicii.

Conform principiului primului al termodinamicii, ciocnirea a două particule între ele în sistem real conduce la modificarea vitezei lor și la creșterea la o rație sau încălzire locală, deci la dereglarea echilibrului termodinamic. În realitate, datorită spațiului foarte mic în care se desfășoară energia potențială a acestora crește, prin urmare, căldura mediului ambiant se transformă în lucru în lipsa unei diferențe de temperatură. Astfel mișcarea browniană se poate considera ca o mișcare perpetuu mobilă de tipul a doua, dar și imposibilitatea realizării lui.

Conform principiului al doilea al termodinamicii, starea de echilibru a unei soluții reale sau a unui sistem coloidal cu grad înalt de dispersie se caracterizează prin repartizarea uniformă a particulelor în faza dispersă. Lipsa observării experimentale a mișcării browniene demonstrează repartizarea neomogenă a particulelor în microvolume. Astfel de abateri ale parametrilor fizici în microvolume de la valorile lor statistice medii se numesc fluctuații.

Existența fluctuațiilor de presiune, concentrație, densitate, temperatură în sistemele moleculare și coloidale este o dovadă directă a caracterului statistic al principiului al doilea al termodinamicii (care nu poate fi aplicat la un sistem format dintr-un număr mic de particule)

Traectoria reală a particulelor care își schimbă direcția aproximativ de  $10^{20}$  pe secundă nu poate fi observată, de aceea caracteristica mișcării browniene se consideră valoarea medie a proiecției segmentului care unește punctele în care se află particula la începutul și sfârșitul intervalului de timp  $t$ . Această proiecție  $\Delta$  pe un plan orizontal se numește deplasare orizontală.

Conform teoriei lui Einstein și Smoluhowski, valoarea medie a pătratului deplasării orizontale  $\overline{\Delta^2}$  se exprimă prin relația

$$\overline{\Delta^2} = 2Dt \quad (\text{IV } 115)$$

unde  $D$  este coeficientul de difuzie.

## IV.5.2. Difuzia

Difuzia este un proces spontan de egalare a concentrației fazei dispersate, determinată, ca și mișcarea browniană, de efectul agitării termice a moleculelor mediului de dispersie.

Relațiile care descriu legile fundamentale ale difuziei sunt legile I și II ale lui Fick. Viteza de difuzie stabilită de legea I a lui Fick este redată de relația:

$$\frac{dm}{dt} = -Ds \frac{dC}{dx} \quad (\text{IV } 116)$$

unde  $dm$  — cantitatea de substanță care difuzează prin suprafața  $s$  în timpul  $dt$ ,  $dC/dx$  — gradientul de concentrație,  $D$  — coeficientul de difuzie, egal cu cantitatea de substanță care difuzează în unitate de timp pe o unitate de suprafață la un gradient de concentrație egal cu unitatea. Procesul de difuzie se mai poate caracteriza prin fluxul specific de difuzie  $u_d$  egal cu cantitatea de substanță care difuzează printr-o unitate de suprafață în unitate de timp:

$$u_d = \frac{dm}{sdt} = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{IV } 117)$$

unde  $u$  — viteza de mișcare a particulei;  $C$  — concentrația molară a fazei disperse.

Atunci când gradientul de concentrație variază în cazul difuziei uniaxiale, va fi valabilă a doua ecuație a lui Fick

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{IV } 118)$$

În SI  $D$  se exprimă în  $\text{m}^2/\text{s}$ .

De regulă, la egalarea concentrației fazei disperse în volumul sistemului coloidal particulele în urma mișcării browniene se mișcă în toate direcțiile orientările vitezelor de mișcare fiind la fel de probabile. Însă datorită gradientului de concentrație, numărul de particule care se deplasează dintr-un volum cu concentrația mai mare în unul cu concentrația mai mică predomină față de numărul de particule care se deplasează în sensul invers.

Einstein a stabilit următoarea ecuație pentru coeficientul de difuzie a particulelor.

$$D = \frac{kT}{B} \quad (\text{IV } 119)$$

unde  $k$  - constanta lui Boltzmann;  $B$  - coeficientul forței de frecare a lui Stokes;  $T$  - temperatura absolută

Pentru particulele sferice formula (IV 119) devine

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (\text{IV } 120)$$

unde  $R$  - constanta universală a gazelor,  $N_A$  - numărul lui Avogadro,  $\eta$  - viscozitatea mediului,  $r$  - raza particulei

Determinarea coeficientului de difuzie din mărimea experimentală  $\bar{A}$ , (IV 115), permite calcularea razei și masei particulei cu relațiile (IV 120) și, respectiv, (IV 114).

Conform ecuației (IV 120) coeficientul de difuzie este invers proporțional cu raza particulelor. Valoarea lui pentru dispersiile coloidale este de  $10^2$  -  $10^4$  or mai mică în raport cu dispersiile moleculare. Ca rezultat procesul de difuzie în sistemele coloidale decurge foarte lent fapt menționat încă în lucrările lui Graham.

### IV 5.3. Echilibrul de sedimentare

O analiză procesului de difuzie în sistemele coloidale este necesar să se țină cont și de forța gravitațională, care crește o dată cu mărimea particulelor, cauzând sedimentarea acestora.

Procesul de sedimentare se caracterizează prin fluxul specific de sedimentare  $i_s$ :

$$i_s = uC \quad (\text{IV } 121)$$

unde  $u$  - viteza de sedimentare,  $C$  - concentrația fazei disperse

În sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie predomină difuzia și  $i_d \gg i_s$ . În sistemele cu dispersie grosieră predomină sedimentarea, iar  $i_d \ll i_s$ .

Dacă vom examina stabilitatea cetică a unui sistem dispers în care particulele fazei disperse sunt repartizate uniform în urma agitării, în momentul inițial va predomină sedimentarea ( $i_s > i_d$ ),

deoarece  $dC/dx=0$ . Cu timpul, drept rezultat al sedimentării, valoarea gradientului de concentrație crește și se intensifică difuzia particulelor în direcția micșorării gradientului de concentrație, iar  $i_d$  crește până la atingerea egalității  $i_d=i_s$ . În consecință se stabilește echilibrul de sedimentare, caracterizat prin relația

$$h = \frac{kT \ln C_0/C_h}{mg} \quad (\text{IV } 122)$$

unde  $k$  este constanta lui Boltzmann,  $T$  — temperatura absolută;  $m$  — masa particulei;  $C_h$  — concentrația fazei disperse la înălțimea  $h$ ,  $C_0$  — la înălțimea  $h=0$ . Această relație indică micșorarea exponențială a concentrației fazei disperse cu înălțimea la stabilirea în sistem a echilibrului de sedimentare.

Măsurările directe efectuate la studiul suspensiilor au demonstrat caracterul strict al fenomenelor cinetic-moleculare. Rezultatele obținute de către Perrin și colaboratorii prin metodele mișcării browniene și ale difuziei, echilibrului de sedimentare și ale presiunii osmotice reprezintă o verificare experimentală a numărului lui Avogadro (cunoscut până atunci numai prin calcul) și deci o argumentare decisivă a existenței moleculelor.

#### IV.5.4. Sedimentarea. Analiza de sedimentare

Analiza de sedimentare este o metodă a analizei disperse care permite determinarea dimensiunilor particulelor și compoziției unui sistem dispers.

Sedimentarea unei particule sferice cu raza  $r$  și densitatea  $\rho$ , într-un mediu cu densitatea  $\rho_0$ , are loc cu o viteză accelerată sub acțiunea forței gravitaționale  $F$ :

$$F = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (\text{IV } 123)$$

O dată cu creșterea vitezei crește și forța de frecare Stokes  $f$ :

$$f = 6\pi\eta ru \quad (\text{IV } 124)$$

unde:  $6\pi$  — factorul de formă,  $u$  — viteza de sedimentare,  $\eta$  — viscozitatea. La un moment dat forțele opuse se egalează

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi\eta ru \quad (\text{IV } 125)$$

și particula începe să sedimenteze cu o viteză constantă

$$u = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho_0)}{\eta} g r^2 \quad (\text{IV } 126)$$

de unde

$$r = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\eta}{(\rho - \rho_0)g}} \quad (IV.127)$$

sau

$$r = c\sqrt{\eta}u \quad (IV.128)$$

în care

$$c = \frac{3}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{(\rho - \rho_0)g}} \quad (IV.129)$$

Utilizarea formulei lui Stokes și deci a relației (IV.127) se face numai pentru cazul laminar de curgere, caracterizat prin valoarea criteriului Reynolds  $Re < 0,5$ . Această însumărie a vitezei de sedimentare trebuie să fie constantă. Criteriul Reynolds se calculează cu relația

$$Re = \frac{ru_0}{\eta} \quad (IV.130)$$

Pentru lichidele cu vîscozitatea de același ordin ca și al apei și particulele cu  $r = 10^{-6}$  m viteza se stabilește constantă într-un interval de  $10^{-6}$  s. Conform calculului ecuația (IV.127) poate fi utilizată numai atînea cînd raza particulei este cuprinsă între  $5 \cdot 10^{-8}$  -  $1 \cdot 10^{-6}$  m. Pentru particulele a căror raza este mai mare de  $5 \cdot 10^{-6}$  m iar densitatea este de  $\approx 3$  ori mai mare decît a mediului de dispersie are loc sedimentarea turbulentă cu o viteză accelerată. Particulele a căror raza este cuprinsă între  $10^{-6}$  m -  $10^{-4}$  m sedimentează încet și incomplet, sedimentarea fiind împiedicată de difuzia în sistem stabilindu-se echilibrul de sedimentare.

În funcție de mărimea particulelor metoda vitezei de sedimentare și a centrifugii de sedimentare se efectuează în câmp gravitațional sau centrifugal. Sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie și cu coloizi macromoleculari sedimentează numai în câmp centrifugal pentru care accelerația centrifugă ajunge pînă la  $10^5 g$ .

Întrucît formula lui Stokes (IV.124) este valabilă numai cînd particulele în procesul sedimentar nu se intersectează reciproc, pentru experimente se recomandă utilizarea suspensiilor cu concentrații mici ale fazei dispersate care nu depășesc 1-6% (IV.131), evitînd totodată aglomerarea particulelor în procesul sedimentar.

Relația (IV.127) se utilizează și pentru particule auzodiametrice unde  $r$  va fi raza echivalentă, care reprezintă raza unei particule sferice care se deplasează cu aceeași viteză ca și particulele în pensie cercetate.

Sedimentarea se recomandă să fie efectuată în tuburi largi pentru a neglijă influența pereților vasului asupra vitezei de sedimentare. Ca orice procedeu, metoda de analiză de sedimentare se aplică atît mîlt mîltului de dispersie să treacă eze faza dispersă, însă să nu interacționeze cu pulberea (imbibare, dizolvare). Luînd ca me-

de apă de persie apă distilată, faza dispersă poate fi cuarț, sticlă, argilă, dolomită,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  etc.

Metodele experimentale ale analizei de sedimentare în câmpul gravitațional se împart în două grupe: 1) cercetarea sedimentării din suspensii omogenizate prin determinarea periodică a concentrației de sediment depusă pe talerul unei balanțe sau a variației concentrației fazei disperse (prin înregistrarea schimbării presiunii hidrostatice sau a densității suspensiei) în timpul sedimentării, a intensității lumii transmise sau prin observarea directă la microscop); 2) analiza de sedimentare se face prin separarea fazei disperse într-un lichid curgător.

O aplicație practică mai largă are prima grupă de metode aplicarea unuia din metodele grupei a doua fiind cauzată de separarea dintr-o amestecătură individuală, trecerea cărora în sediment descrie o tranziție de la o fracțiune la alta (10-20%).

Varianțele cele mai frecvent utilizate pentru analiza de sedimentare gravitațională sunt balanțele de sedimentare, care pot fi simple și sofisticate. Cea mai simplă este cea mai sensibilă balanță de sedimentare este cea a lui simpal Figurovski (figura IV-27). Varianta constă într-un tijă elastică de cuarț sau sticlă  $B$  prelungită de la un costăș cu grosimea de  $(1-2) \cdot 10^{-3}$  m la capătul cărui se fixează de mod static pona la  $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3}$  m la capătul subțire.

Capătul subțire al tijei  $B$  se bătăra printr-o îndălțare care poartă aceeași denumire de sticlă  $C$  cu grosimea de  $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3}$  m.

Într-un capăt al tijei  $B$  este sudat un tler ușor de sticlă  $S$ . Distanța între brațele tijei  $B$  trebuie să fie proporțională cu viteza de deformare în regiunea Hooke. Pentru verificarea domeniului de deformare elastică pe talerul indicat 2 se depun greutatea și cu ajutorul unui microscop sau al unui microscop cu zonă prevăzută cu un micrometru de măsură se înregistrează deplasarea vârfului și se poate afla valoarea de deplasare a tijei  $B$  și valoarea bilanței rezultă din greutate și greutatea  $g$ . Cea mai convenabilă amplificare corespunde deplasării

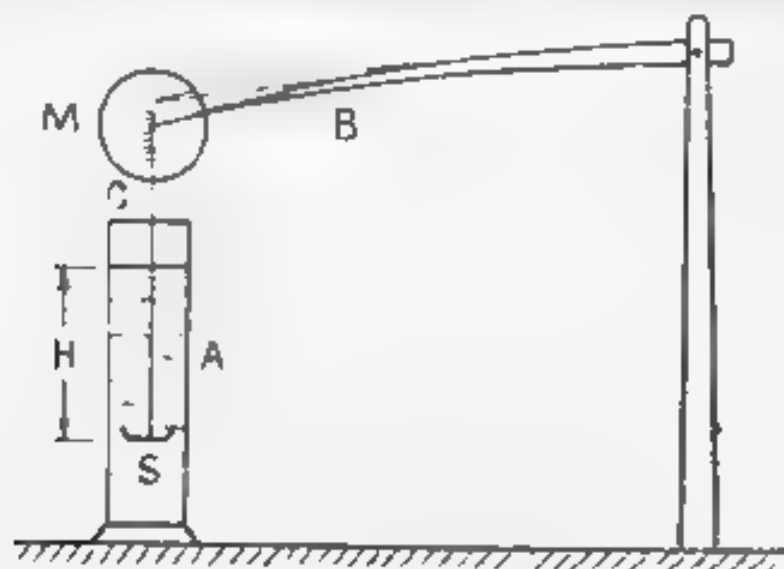


Fig. IV-27. Balanța de sedimentare Figurovski

ru varfului subțire al țigii cu o diviziune pe scară de citire a microscopului ocular  $M$  sub acțiunea greutății  $(0,1 - 0,01) \cdot 10^{-6}$  kg.

Modal de lucru cu balanța Figurovski este următorul: în nașul cilindric de sedimentare  $A$  umplut cu mediu de dispersie se suspendează arul  $C$  cu talerul  $S$  al balanței. Micrometrul ocular se ridică în așa mod încât semnul din pa care se face citirea să se găsească la partea inferioară a scară debarece microscopul da o imagine răsturnată, deci depunerea fazei disperse pe taler va deplasa varful brațului balanței  $B$  în sus. Se scoate apoi talerul, se cântărește  $0,2 - 2$  g partec de la litru și, prin agitare ( $2 - 3$  min) se omogenizează suspensia. Se evită o agitare puternică, care duce la apariția bulelor de aer. Ca agitator se utilizează o baghetă de sticlă pe capătul căreia se fixează o foaie de catodine. Agitarea se face prin scutirea agitatorului de sus în jos. Se cotinde apoi talerul cu dispersia și peste  $10 - 15$  s, când oscilațiile țigii încetează, se face prima citire ( $t = 0$ ). Citirile se fac la început mai frecvent, apoi din ce în ce mai rar și se termină la împozirea totală a suspensiei. Se recomandă ca citirile să se facă la așa interval de timp în decursul cărui semnul de citire să treacă peste un sau câteva diviziuni. Drept cilindru de sedimentare se utilizează un vas Dewar care asigură o temperatură constantă în timpul experienței.

Balanța Figurovski permite măsurarea în funcție de  $H$  a suspensiilor cu funcție de concentrație particulelor. Pentru particule cu densitate mare și cu raza particulelor cuprinsă între  $(40 - 60) \times 10^{-6}$  m înălțimea suspensiei se recomandă să fie de  $0,5 - 0,8$  m, iar pentru particule cu densitatea mică și raza cuprinsă între  $(1 - 5) \cdot 10^{-6}$  m înălțimea suspensiei nu trebuie să depășească  $0,2$  m.

Cunoscând înălțimea suspensiei  $H$  pînă la talerul balanței de sedimentare  $S$  și timpul de sedimentare  $t$ , se va calcula viteza de sedimentare  $u$

$$u = H/t \quad (IV.131)$$

care se utilizează pentru determinarea razei particulelor cu formula (IV.127).

În baza datelor experimentale obținute se trasează curba de sedimentare  $m = f(t)$ , care exprimă creșterea masei dispersoidului sedimentat sau a unei măriți proporționale cu aceasta masă în funcție de timpul experienței  $t$ .

În cazul unui sistem monodispers,  $r$  fiind o mărime constantă, viteza de sedimentare a sedimentului  $dm/dt$  este, cu asemenea, o mărime constantă și curba de sedimentare are forma unei drepte care trece prin originea axelor de coordonate (figura IV.28 curbele  $OB$  și  $OA$ ). Coeficienții unghiulari ai dreptelor sunt diferiți și depind de dimensiunile particulelor și masa fracțiunilor respective.

Evident dreapta  $OB$  corespunde sistemului monodispers format din particule mai mici, iar  $OA$  din particule mai mari.

Fie  $q$  masa fazei disperse conținută în suspensie, iar  $m$  masa fracțiunii sistemului monodispers în curs de sedimentare, depășă

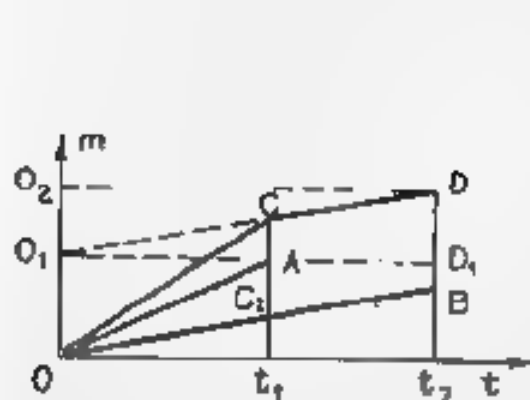


Fig. IV 28 Curba de sedimentare a unei suspensii monodisperse

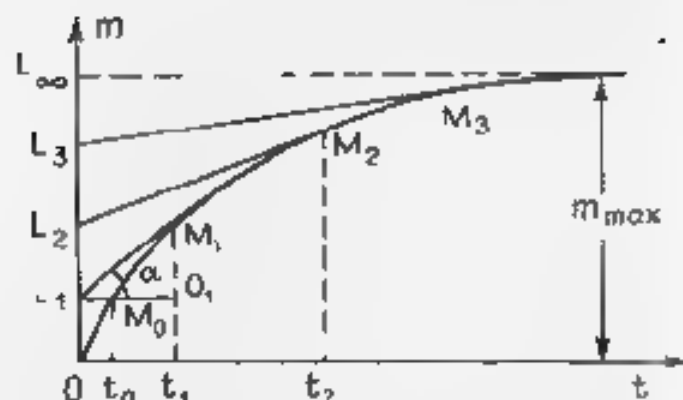


Fig. IV 29 Curba de sedimentare a unei suspensii polidisperse

cu viteza  $u$  după trecerea timpului  $t$  la înălțimea  $H$  a suspensiei, atunci viteza de acumulare a sedimentului într-un sistem monodispers va fi:

$$\frac{dm}{dt} = quH \quad (IV.132)$$

La integrarea ecuației (IV.132) între limitele 0 și  $m$ , respectiv 0 și  $t$  obținem:

$$m = \frac{qu}{H} t \quad (IV.133)$$

Atunci când  $t$  este timpul sedimentar complet ( $t = H/u$ ), formula (IV.133) devine  $m = q$ .

Determinarea masei dispersoidului sedimentat la timpul  $t$  cu relația (IV.133) permite calcularea ariei razei particulelor (IV.127), respectiv a gradului de dispersie.

Sedimentarea unui sistem bidispers se descrie printr-o curbă globală  $CCD$  pe care apare punctul de inflexiune (figura IV.28). La începutul sedimentar ambele fracțiuni se deplasează împreună, de aceea unghiul de înclinare față de axa absciselor reprezintă suma unghiurilor de înclinare ale amelor drepte  $OA$  și  $OB$  ( $1C = tC_1$ ). Proiecția punctului  $C$  este timpul  $t$  de sedimentare completă a fracțiunii cu particule mai mari, iar linia  $CD$  exprimă sedimentarea fracțiunii cu particule mai mici, având același unghi de înclinare ca și dreapta  $OB$ . Linia globală de sedimentare permite trasarea dreptelor de sedimentare a fracțiunilor individuale sedimentarea cărora nu poate fi observată separat. Prelungind segmentul  $CD$  al liniei globale de sedimentare până la intersecția cu axa ordonatelor și ducând prin punctul de intersecție o paralelă cu axa absciselor până la intersecția cu dreapta  $t_1C$ , obținem punctul final  $A$  al dreptei de sedimentare a fracțiunii cu particule mai mari. Dreapta de sedimentare a fracțiunii cu particule mai mici se trasează ducând din originea ordonatelor linia  $OB$  paralelă cu segmentul  $CD$  până la intersecția cu linia  $t_2D$ . Segmentele  $n = 00 = t_1A$



reprezintă masa fracțiunii cu particule mai mari, iar  $m_2 = O O_2 = t_2 B$  cu particule mai mici ( $O O_1 = t_2 D_1, O O_2 = D D_1$ )

Cură de sedimentare a unui sistem tridispers se va caracteriza evident prin al doilea punct de inflexiune, care va indica timpul sedimentării complete a fracțiunii a doua, iar mai departe linia globală se va continua prin r în segment care va exprima viteza de sedimentare a fracțiunii a treia. Astfel, pentru un sistem polidispers relația  $q = f(t)$  grafic se va exprima printr-o linie curbă apropiată de forma parabolei (figura IV.29).

Fie că sistemul polidispers este format din  $n$  fracțiuni, iar  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$  reprezintă respectiv masa fracțiilor cu razele particulelor  $r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_n$ . În cursul sedimentării toate fracțiunile se sedimentează cu o viteză proprie, conform relației (IV.128). Fie că  $m$  este masa sedimentului acumulat în timpul  $t$  în presupunere că toate fracțiunile sunt în curs de sedimentare. Masa totală a sedimentului  $m$  este egală cu suma maselor fracțiunilor  $m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n$  și, conform relației (IV.133)

$$m = \frac{q_1 u_1}{H} t + \frac{q_2 u_2}{H} t + \frac{q_3 u_3}{H} t + \dots + \frac{q_n u_n}{H} t \quad (\text{IV.131})$$

Fie ca  $t = t_1, t_2, \dots, t_n$  este timpul sedimentării complete a fracțiilor iar  $r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_n$ . În perioada inițială a sedimentării caracterul variației curbei de sedimentare este determinat de sedimentarea fracțiilor cu cele mai mari particule și porțiunea inițială a curbei  $OM_0$  este rectilinie până la valoarea  $t = t_1$  (figura IV.29). Pentru valorile  $t = t_0$  se vor sedimenta fracțiunile cu raza egală și mai mare decât  $r_1$  ( $r = c \} u_0 = c \} H, c$ ). După trecerea timpului  $t$ , fracțiunea  $q_1$  a sedimentat în întregime și  $q = m_1$ , deci relația (IV.134) devine

$$m'_1 = q_1 + t_1 \left( \frac{q_2 u_2}{H} + \frac{q_3 u_3}{H} + \dots + \frac{q_n u_n}{H} \right) \quad (\text{IV.135})$$

Ținând cont de (IV.132), vom obține:

$$m_1 = q_1 + t_1 \left( \frac{dm_2}{dt} + \frac{dm_3}{dt} + \dots + \frac{dm_n}{dt} \right) \quad (\text{IV.136})$$

unde  $m'_1$  este masa sedimentului depus la timpul  $t$ . În mod analogic vom obține

$$m'_2 = q_1 + q_2 + t_2 \left( \frac{dm_3}{dt} + \dots + \frac{dm_n}{dt} \right) \quad (\text{IV.137})$$

sau în formă generală

$$m'_x = \sum_1^x q_x + t_x \sum_{x+1}^n \frac{dm}{dt} \quad (\text{IV.138})$$

și simplificat

$$m = q + t \frac{dm}{dt} \quad (\text{IV } 139)$$

Ecuția (IV 138) este cunoscută sub numele de relația Svedberg Oden

Conform ecuației (IV 139), masa sedimentată la timpul  $t$  scurs de la începutul sedimentării este constituită din  $q$  masa fracțiunilor complet sedimentate, și  $t \frac{dm}{dt}$  masa fracțiunilor în curs de sedimentare. Acești parametri ai unui sistem polidispers pot fi determinați în mod grafic prin metoda algebrei, utilizând curba de sedimentare. Trasând tangenta  $LM$  în punctul  $M_1$  al curbei de sedimentare (figura IV 29), vom obține triunghiul  $LMO_1$ , de unde

$$\begin{aligned} \text{iar} \quad \operatorname{tg} \alpha &= \frac{O_1 M_1}{O_1 L_1} = \frac{L_1 L_2}{t} = \frac{dm}{dt} \\ t \frac{dm}{dt} &= L_1 L_2 \end{aligned}$$

Astfel segmentul  $OL_2$  care reprezintă masa totală a dispersoidului sedimentat la timpul  $t_1$  este constituit din segmentele  $L_1 L_2$  care reprezintă masa fracțiunilor în curs de sedimentare, și  $OL_1$  care reprezintă masa fracțiunilor sedimentate  $q$ . Trasează în orice tangentă trasată la curba de sedimentare într-un punct oarecare secționează pe axa ordonatelor un segment egal sau proporțional cu masa fracțiunilor sedimentate complet la timpul care reprezintă proiecția punctului de tangență pe axa absciselor. Dacă tangenta  $L_2 M_2$  dusă în punctul  $M_2$  va secționa pe axa ordonatelor segmentul  $OL_2$ , care reprezintă masa  $q_2$  a fracțiunilor complet sedimentate la timpul  $t_2$ , iar segmentul  $L_1 L_2$  evident corespunde masei fracțiunilor complet sedimentate în intervalul de timp  $t_1 - t_2$ . În modul acesta se determină masa fracțiunilor sistemului polidispers  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$  și masa totală a dispersoidului  $q = q_1 + q_2 + \dots + q_n$ . Ordonata maximă a curbei de sedimentare  $OL_\infty$  reprezintă masa totală a dispersoidului  $q = m_{\max}$  iar raportul

$$\frac{L_x L_{x+1}}{OL_\infty} \cdot 100\% = \Delta q_x \% \quad (\text{IV } 140)$$

exprimă frecvența gravimetrică procentuală a fracțiunii care a sedimentat complet în intervalul de timp  $t_x$  și  $t_x$ .

Întrucât valorile laterale experimentale putem trasa curbele de distribuție a sistemului polidispers care exprimă repartitia masei fracțiunilor sistemului polidispers în funcție de razele corespunzătoare ale particulei:

Însă, deoarece  $\sum_{x=1}^n \Delta q_x = q$ , în funcție de razele fracțiunilor corespun-

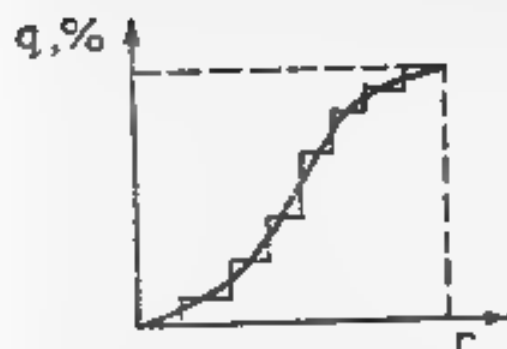


Fig. IV 30 Curba integrală de distribuție

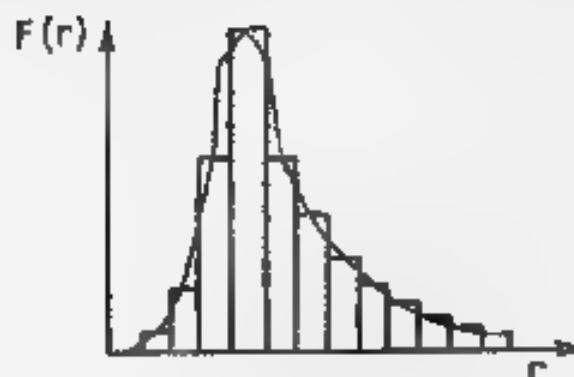


Fig. IV 31 Curba diferențială de distribuție

zătoare ale sistemului polidispers, obținem curba integrală de distribuție a sistemului cercetat (figura IV 30). În cazul dat însumarea s-a făcut începând cu fracțiunile, particulele cărora au cea mai mică rază și deci procentul maxim (100%) s-a atins pentru fracțiunile cu cea mai mare particule. Curba de distribuție diferențială  $F(r) = f(r)$  (figura IV 31) este mai des folosită pentru reprezentarea polidispersiei sistemului datorită sensibilității ei la cele mai mici variații în distribuția fracțiunilor. Funcția  $F(r)$  se calculează din curbe de sedimentare pentru toate fracțiunile, utilizând metoda tangențelor, și reprezintă raportul dintre frecvența gravimetrică procentuală  $\Delta g, \%$  a fracțiunii respective (IV.40), și intervalul razelor  $\Delta r = r_x - r_{x+1}$  pentru fracțiunea respectivă:

$$F(r) = \frac{dg}{dr} \cong \frac{\Delta g}{\Delta r} \quad (\text{IV.141})$$

Curba distribuției diferențiale se trasează notând pe axa ordonateilor valorile  $F(r)$  pentru razele respective  $r_{x+1}$  și  $r_x$ , iar pe axa absciselor valorile razelor medii:

$$r_m = \frac{r_x + r_{x+1}}{2} \quad (\text{IV.142})$$

Graficul treptiform al distribuției diferențiale este reprezentat prin mai multe dreptunghiuri, aria cărora este egală cu masa fracțiunilor respective ale sistemului  $F(r) \cdot \Delta r = \Delta g$ . Curba de distribuție se trasează unind punctele de mijloc ale treptelor.

Curba distribuției diferențiale se mai poate trasa prin diferențierea grafică a curbei distribuției integrale (figura IV 30), determinând rapoartele  $\frac{\Delta g}{\Delta r}$  sau trasând tangente la curba distribuției integrale.

Forma curbelor de distribuție diferențială depinde de polidispersia sistemului  $P$ , care se poate exprima prin raportul

$$\rho = \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \quad (\text{IV } 142')$$

Cea mai probabilă rază este raza particulelor care corespunde maximumului de pe curbă

Datele experimentale permit evaluarea suprafeței specifice (suprafața unei unități de volum) a dispersoidului  $s_s$ . Suprafața unei fracțiuni  $\Delta s$  se poate exprima prin produsul numărului de particule  $\Delta n$  ale fracțiunii date și suprafața particulei (sferice):

$$\Delta s = \Delta n 4\pi r^2 \quad (\text{IV } 143)$$

Mărimea  $\Delta n$  se poate exprima prin formula:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{4/3\pi r^3 \rho} \quad (\text{IV } 144)$$

unde  $\Delta m$  — masa fracțiunii respective  $\rho$  — densitatea dispersoidului.

Introducând mărimea  $\Delta n$  în formula (IV 143), obținem

$$\Delta s = \frac{\Delta m 4\pi r^2}{4/3\pi r^3 \rho} = \frac{3\Delta m}{\rho r} \quad (\text{IV } 145)$$

Suprafața totală a fracțiunilor sistemului se exprimă prin formula:

$$s = \sum \Delta s = \frac{3}{\rho} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta m}{r} \quad (\text{IV } 146)$$

Fie  $m = \sum \Delta m$  este masa tuturor fracțiunilor sistemului dispers, atunci frecvența gravimetrică procentuală  $\Delta q$  ‰ se va exprima prin relația

$$\Delta q = \frac{\Delta m}{m} 100\% \quad (\text{IV } 147)$$

Suprafața specifică a unei unități de volum a dispersoidului  $s_s$  prezintă raportul:

$$s_s = \frac{s}{v} = \frac{\frac{3}{\rho} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta m}{r}}{v} \quad (\text{IV } 148)$$

unde  $v$  este volumul fazei disperse,  $v = m/\rho$ .

Ținând cont de relația (IV.147), obținem

$$s_s = \frac{3}{100} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta q}{r} \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV } 149)$$

Suprafața astfel calculată este cu mult mai mică decât suprafața reală, care include suprafața interioară a porilor și cea a microfisurilor

## Lucrarea 12

### Analiza de sedimentare a unei suspensii în câmpul gravitațional

Scopul lucrării: trăsarea curbei de sedimentare și a curbelor distribuției integrale și diferențiale, determinarea gradului de polidispersie a suspensiei și a suprafeței specifice a dispersoidului.

Utilizând materialele și reactivii: balanța de sedimentare tip Figurovski, catetometru sau microscop orizontal echipat cu un micrometru ocular, cronometru, carbonat de calciu

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

Se pregătește o cantitate de pulbere de carbonat de calciu suficientă pentru a prepara o suspensie diluată de 0,5%, g/v. Analiza sedimentometrică a acestei suspensii se efectuează cu balanța Figurovski. Pe baza rezultatelor obținute se trasează curba de sedimentare  $m = f(t)$ , notând pe axa absciselor timpul iar pe axa ordonatelor valoarea deformării tijei (fig. ra. IV 29).

Curba de sedimentare se valorifică prin metoda tangentelor și se determină frecvența gravimetrică procentuală  $\Delta g$  % conform relației (IV 140).

Raportând  $\Delta g$  la  $\Delta r$ , pentru toate fracțiunile sistemului cercetat se construiește valoarea funcției  $f(r)$  (vezi ecuația (IV 141)), după care se trasează graficul funcției diferențiale de distribuție  $F(r) = f(r)$  (fig. ra. IV 31). Deoarece frecvența gravimetrică procentuală a fracțiunilor se calculează pentru perechile respective  $\Delta g$  și  $\Delta r$ , conținutul dependenței grafice  $f(r) = f(r)$  va fi treptiform și curba cu tangente diferențiale se va trasa unind mijlocurile treptelor (figura IV 31).

Utilizând datele experimentale, se trasează curba integrală de distribuție  $q = 1 - f(r)$ . Valoarea  $q$  % se obține prin însumarea frecvențelor gravimetrice procentuale  $\Delta q_n$  a fracțiunii cu cele mai mici dimensiuni  $\Delta q = \frac{f_n L_{\infty}}{O t} \cdot 100$  unde  $L_{\infty}$  este punctul de intersecție cu axa ordonatelor al ultimei tangente duse la cel mai îndepărtat punct de la origine al curbei de sedimentare și a frecvențelor gravimetrice procentuale ale fracțiunilor următoare  $\Delta q_n$  (vezi (IV 140)) cu raza particulelor min. mare (celal  $r_n$  inclus), a fracțiunii cu cele mai mari particule:

$$\Delta q = \frac{O t_n}{O t_{\infty}} \cdot 100$$

Curba distribuției integrale are, de asemenea, un aspect treptit

fora și se trasează unind mijloacele treptelor

Trasarea curbelor de distribuție integrală și diferențială se poate efectua notând pe axa ordonatelor valoarea  $q$ , % sau  $F(r)$ , iar pe axa absciselor valorile razelor media corespunzătoare perechilor  $\Delta q$  și  $\Delta r$

Suspensia cercetată se va caracteriza prin raza minimă, maximă și «cea mai pronunțată», de asemenea, prin gradul poliarizării  $P$  (vezi ecuația (IV 142)) și suprafața specifică a dispersiunii  $S_v$  (vezi ecuația (IV 149))

Datele se introduc în următorul tabel:

Timpul $t$ , s	$u$ , m/s	$r$ , m	$\Delta r$ , m	$r_m$ , m	$\Delta q$ , %	$q$ , %	$F(r)$ , m <sup>-1</sup>	$P$	$S_v$ , m <sup>-1</sup>
-------------------	--------------	------------	----------------	--------------	----------------	---------	-----------------------------	-----	-------------------------

## Capitolul IV.6

### PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

#### IV 6 1 Difuzia și absorbția luminii în sistemele coloidale

La baza metodelor optice de studiu al sistemelor disperse se găsesc două fenomene optice complexe: difuzia și absorbția luminii. În sistemele cu grad mic de dispersie la care raza particulelor e mai mare decât lungimea de undă a luminii incidente ( $r > \lambda$ ), difuzia luminii are loc în urma refracției și reflexiei

În cazul sistemelor cu grad înalt de dispersie ( $r < 10^{-7}$  m ( $r < \lambda$ )) difuzia luminii este determinată de fenomenul de difracție.

Dacă privim perpendicular pe direcția fasciculului incident de lumină, ce vine de la sursa  $S$  prin condensorul  $C$  și trece printr-o cavă cu pereți plani-paraleli umplută cu sol incolor, vom observa un con luminos, care se vede bine pe un fond întunecat (figura IV 32). Formarea conului luminos, numit conul lui Tyndall, descoperit de Faraday (1858) și studiat de Tyndall (1869), se explică prin faptul că particulele coloidale difuzează lumina (împrăstie lumina în toate direcțiile) și sistemul coloidal devine tulbure.

Fenomenul de difuzie a luminii este însoțit întotdeauna de polarizarea totală sau parțială a luminii difuzate gradul de polarizare fiind determinat de forma și mărimea particulelor fazei disperse

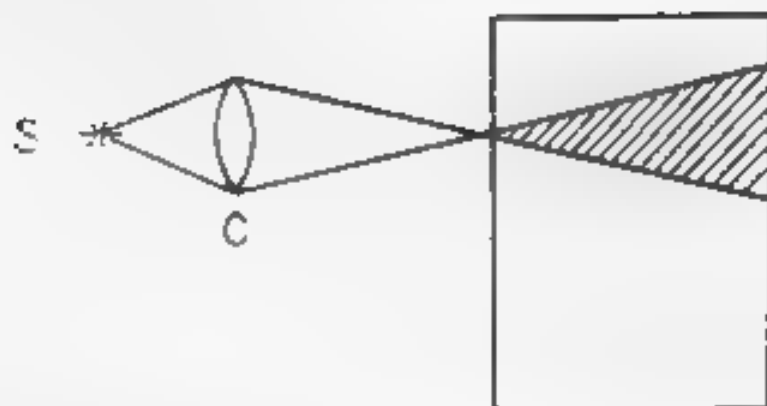


Fig. IV 32 Conul Tyndall

În conformitate cu legea lui Rayleigh, pentru sisteme formate din particule sferice dielectrice și incolore intensitatea  $I_d$  a luminii difuzate (perpendicular pe direcția luminii incidente) de către o unitate de volum a sistemului se exprimă prin relația:

$$I_d = 24\pi^3 f_0 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{v v^3}{\lambda^4}, \quad (\text{IV } 150)$$

unde:  $I_0$  — intensitatea luminii incidente;  $n_1$  — indicele de refracție al particulelor fazei disperse,  $n_2$  — indicele de refracție al mediului de dispersie,  $v$  — volumul unei particule;  $v$  — numărul de particule într-o unitate de volum al sistemului,  $\lambda$  — lungimea de undă a luminii incidente în mediul respectiv de propagare a luminii.

Conform relației (IV 150), intensitatea luminii difuzate crește o dată cu concentrația și dimensiunile particulelor, precum și cu mărimea diferenței dintre indicii de refracție ai fazei și mediului de dispersie.

Intensitatea luminii difuzate variază invers proporțional cu puterea a patra a lungimii de undă (vezi ecuația (IV 150)), de unde rezultă că undele scurte sunt difuzate cel mai puternic. Astfel culoarea soluției coloidale în lumina transmisă și cea difuzată variază, und albastruie în lumina difuzată și roșietică în cea transmisă, iar sistemul privit în lumina reflectată se caracterizează prin apariția unei ușoare tulburări. Acest fenomen poartă denumirea de opalescență și este caracteristic nu numai sistemelor coloidale, ci și celor moleculare. Astfel, culoarea albastră a cerului apare datorită fluctuațiilor de densitate, care provoacă fenomenul de difuzie a luminii.

Relația lui Rayleigh este valabilă numai pentru sisteme disperse cu particule sferice nemetalice (dielectrice), pentru care raza medie este mai mică decât  $(2-4) \cdot 10^{-8} \text{ m}$  ( $r < 0,05\lambda$ ). La creșterea razei intensitatea luminii difuzate se mărește și exponentul puterii descrește până la zero în cazul particulelor mari (grosiere), pentru care difuzia luminii nu mai depinde de lungimea de undă. În asemenea sisteme difuzia de lumina nu se datorește difracției.

c. fenomenelor de refracție și reflexe, iar sistemele în lumina difuzată nu mai au o nuanță albastruie, ci devin colorate în alb.

În formă generală intensitatea luminii difuzate se va exprima prin relația:

$$I_d = \text{const } \lambda^{-n} \quad (\text{IV } 151)$$

unde  $0 \leq n \leq 4$

La trecerea luminii printr-un sistem coloidal o parte din energia luminii incidente se absoarbe selectiv și sistemul obține culoarea radiațiilor complementare.

Intensitatea fasciculului incident  $I_0$ , după traversarea unei strat de grosime  $l$  și concentrația dispersoidului  $C$ , scade conform legii Lambert-Beer până la valoarea intensității luminii transmise  $I_t$ :

$$I_t = I_0 e^{-\epsilon C l} \quad (\text{IV } 152)$$

Unde coeficientul molar de extincție  $\epsilon$  variază cu lungimea de undă a luminii. Dacă slăbirea fasciculului incident are loc în urma absorbției selective a unor radiații din spectrul vizibil, absorbția se numește consumptivă sau reală. Însă din cauza intensității luminii incidente ( $I < I_0$ ) după trecerea printr-un sistem dispers are loc și cauzarea a difuziei luminii. Drept consecință culoarea sistemelor coloidale variază în funcție de gradul de dispersie. Deoarece lumina difuzată are același spectru ca și lumina incidentă, slăbirea intensității luminii incidente ca rezultat al difuziei se mai numește absorbție conservativă sau fictivă. Legea lui Lambert-Beer se va scrie în cazul dat astfel:

$$I_t = I_0 e^{-(\epsilon + k) C l} \quad (\text{IV } 153)$$

Unde  $k = \frac{k'}{\lambda^4}$  este coeficientul absorbției fictive, care depinde de lungimea de undă ca și intensitatea luminii difuzate. Pentru sisteme incolore ( $\epsilon = 0$ ) relația (IV 153) se va transforma în ecuația absorbției fictive a luminii:

$$I_t = I_0 e^{-\frac{k' C l}{\lambda^4}} \quad (\text{IV } 154)$$

Solii metalici se caracterizează printr-o puternică absorbție de lumina și o variație vădită a colorației în funcție de forma și mărimea particulelor. La un grad înalt de dispersie predomină absorbția consumptivă, soluții absorb în domeniul verde-albastru al spectrului, fiind colorate în roșu. Pe măsură ce particulele se măresc maxima absorbției se deplasează în domeniul roșu al spectrului și solii respectiv, capătă o culoare albastră, iar absorbția consumptivă se reduce și crește absorbția conservativă (fictivă).



## IV 6 2. Metodele optice de studiere a sistemelor coloidale

Fenomenul difuziei luminii stă la baza următoarelor metode optice de cercetare a sistemelor coloidale: ultramicroscopie, nefelometrie, turbidimetrie.

Ultramicroscopia se deosebește de microscopia obișnuită prin faptul că obiectul cercetat se iluminează lateral, astfel încât în câmpul microscopic datorită difuziei luminii apar puncte luminoase care indică prezența particulelor coloidale. Observările se fac pe un fond întunecat (nu în lumina transmisă ca la microscopul obișnuit) iar forța separatoare a ultramicroscopului permite detectarea particulelor cu dimensiunea de 2-3 nm.

Cu ajutorul ultramicroscopului se pot determina raza particulelor dispersoidului respectiv și gradul de dispersie.

Delimitând și măsurând volumul  $V$  în care se află solul cercetat, se face număratoarea particulelor dispersoidului în volumul respectiv. Dacă în volumul  $V$  se găsește  $n$  particule, atunci numărul particulelor într-o unitate de volum  $v$  va fi:

$$v = \frac{n}{V} \quad (\text{IV.155})$$

Cunoscând masa fazei disperse  $m$  la unitatea de volum a sistemului, se calculează masa unei particule  $M_p$ :

$$M_p = \frac{m}{v} = \frac{mV}{n} \quad (\text{IV.156})$$

Pentru particulele sferice

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 M_p}{4 \pi \rho}} \quad (\text{IV.157})$$

$\rho$  fiind densitatea fazei dispersate.

Metoda ultramicroscopiei poate furniza informații indirecte și cu privire la forma particulelor coloidale. În cazul particulelor asimetrice (bastonașe, plăcuțe), datorită mișcării browniene, intensitatea luminii difuzate variază în funcție de poziția particulei față de fasciculul incident și apar fenomene de «licărire» (aprindere și stingere), pe când sistemele cu particule simetrice (sfere, cubice, octaedrice) se caracterizează printr-o luminozitate constantă.

Nefelometria este o metoda de analiză a sistemelor coloidale, cu ajutorul căreia se determină concentrația și dimensiunile particulelor dispersate prin compararea intensităților luminii difuzate de către sistemul de cercetare și un sistem etalon.

Vom scrie relația lui Rayleigh (IV.150) sub forma:

$$I_d = I_0 F \frac{C_p}{\lambda^4} \quad (\text{IV.158})$$

unde

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

iar  $C_v$  — este fracția de volum a fazei disperse.

Pentru două sisteme cu concentrațiile numerice ale fazei disperse egale ( $v_1 = v_2$ ) și cu dimensiunile particulelor sferice diferite ( $r_1$  și  $r_2$ ), rezultă egalitatea:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (\text{IV } 159)$$

Când două sisteme au dimensiunile particulelor egale, iar concentrațiile numerice ale fazei disperse sunt diferite, va fi valabilă expresia:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (\text{IV } 160)$$

Cunoscând raportul  $I_d / I_{d0}$ , se poate calcula concentrația sau raza particulelor dispersoidului, utilizând un etalon cu concentrația sau dimensiunile particulelor cunoscute.

Determinarea raportului  $I_{d1} / I_{d2}$  se face cu ajutorul nefelometrului (figura IV.33). În cavete de sticlă 2 și 5 se introduc solul de analizat și, corespunzător, solul etalon, care se iluminează lateral cu un fascicul paternic de raze paralele ale sursei de lumină.

Lumina difuzată după reflexia pe prisme 3 și 4 pătrunde în ocularul aparatului. Cu ajutorul blocurilor opace 1 și 6 mărim sau micșorăm înălțimea coloanelor de lichid iluminate, în așa mod încât cele două semicercuri ale ocularului să fie egal iluminate.

Este evident că în acest caz între înălțimile coloanelor de lichid iluminate și, respectiv, intensitățile luminii difuzate există o dependență invers proporțională:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{h_2}{h_1} \quad (\text{IV } 161)$$

Determinând valorile  $h_1$  și  $h_2$ , concentrația  $v_1$  și raza  $r_1$  ale particulelor fazei disperse se vor evalua respectiv cu formulele:

$$v_1 = v_2 \frac{h_2}{h_1}, \quad r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{h_2}{h_1}} \quad (\text{IV } 162)$$

unde  $v_2$  și  $r_2$  — concentrația și raza particulelor dispersoidului etalonului utilizat,  $h_2$  — înălțimea coloanei de lichid iluminat al sistemului etalon;  $h_1$  — al sistemului cercetat.

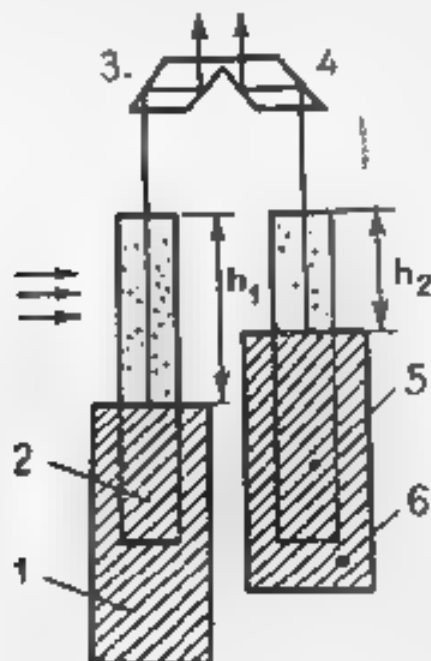


Fig. IV.33. Nefelometru

Turbidimetria este o metodă de determinare a concentrației și dimensiunilor particulelor dispersedului într-un sistem dispers utilizând în acest scop intensitatea luminii transmise în sensul fasciculului incident.

La trecerea luminii printr-un strat elementar de sol cu grosimea  $dx$  din cauza intensității luminii  $dI$  ca rezultat al difuziei se va exprima prin relația:

$$-dI = \tau I dx \quad (IV.163)$$

unde  $I$  — intensitatea luminii incidente;  $\tau$  — coeficientul care caracterizează capacitatea soluției de a difuza lumina și se numește turbiditate.

La integrarea relației (IV.163) între limitele  $x = 0$  și  $x = l$  se obține

$$\ln \frac{I_0}{I_l} = \tau l = 2,3 D \quad (IV.164)$$

unde  $D$  este densitatea optică.

Conform relației (IV.164), turbiditatea  $\tau$  este o mărime invers proporțională distanței pe care trebuie să o propage lumina pentru a-și micșora intensitatea inițială de  $e$  ori și poate fi calculată dacă cunoaștem valoarea densității optice

$$\tau = \frac{2,3 D}{l} \quad (IV.165)$$

Deoarece intensitatea luminii transmise poate fi exprimată prin diferența dintre intensitatea luminii incidente  $I_0$  și a celei difuzate  $I_d$ , pentru  $l = 1$  cm, ecuația (IV.164) devine:

$$\ln \frac{I_0}{I_l} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = \tau \quad (IV.166)$$

Cum  $I_d \ll I_0$  dezvoltarea în serie a logaritmului se poate opri la primul termen:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = \ln \left( 1 + \frac{I_d}{I_0} \right) \approx \frac{I_d}{I_0} \quad (IV.167)$$

și în consecință

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} \quad (IV.168)$$

Conform relației (IV.168), turbiditatea este numeric egală cu intensitatea luminii difuzate de 1 cm<sup>3</sup> soluție în toate direcțiile atunci când intensitatea luminii incidente este egală cu o unitate.

Pentru sistemele care se supun legii lui Rayleigh putem scrie:

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{C_v}{\lambda^4} \quad (IV.169)$$

unde  $C_v = v_d$  reprezintă frecvența de volum a fazei disperse

Conform relației (IV.169), turbiditatea este direct proporțională cu concentrația și volumul particulelor fazei disperse. Aceasta permite determinarea concentrației și dimensiunilor particulelor dispersoidului în baza măsurărilor densităților optice ale sistemelor de cercetat și ale celor etalon prin utilizarea metodei comparative.

Modificând expresia (IV.169), obținem:

$$\frac{I_d}{I_0} = \tau = F \frac{C_v}{\lambda^4}, \quad (\text{IV } 170)$$

unde

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^3 n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

Din relația (IV.170) rezultă formulele de calcul ale volumului și razei particulelor dispersoidului.

$$v = \frac{\tau \lambda^4}{C_v F}, \quad (\text{IV.171})$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\tau \lambda^4}{4\pi C_v F}} \quad (\text{IV } 172)$$

Ecuația lui Rayleigh se aplică numai pentru soli diluați, în care pot fi neglijate interacțiunile dintre particule și fenomenul difuziei multiple. De aceea pentru determinarea volumului și razei particulelor se utilizează mărimea turbidității obținută prin extrapolarea dependenței grafice a turbidității specifice  $[\tau] = \tau/C_v$  de frecvența de volum a fazei disperse  $C_v$ :

$$\frac{\tau}{C_v} = f(C_v)$$

la  $C_v = 0$

$$[\tau]_0 = \lim \left( \frac{\tau}{C_v} \right)_{C_v \rightarrow 0}. \quad (\text{IV } 173)$$

În cazul sistemelor coloidale cu o dispersie mai grosieră  $\left( \frac{1}{20} \lambda < r < \frac{1}{6} \lambda \right)$ , legea lui Rayleigh nu este aplicabilă și metoda difuziei luminei utilizată sub forma turbidimetriei necesită calcule complicate. De aceea pentru determinarea dimensiunilor particulelor dispersoidului în asemenea sisteme se folosesc formulele empirice ale lui Heller:

$$D = k \lambda^{-n} \quad (\text{IV } 174)$$

și

$$\tau = k' \lambda^{-n} \quad (\text{IV } 175)$$

unde  $k$  și  $k'$  sunt constante care nu depind de lungimea de undă.

Intensitatea luminii difuzate depinde de parametru, nondimensional  $Z$ , care caracterizează raportul dintre raza particulei  $r$  și lungimea de undă  $\lambda$ :

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda} \quad (\text{IV.176})$$

La majorarea lui  $Z$  mărimea exponentului lungimii de undă  $n$  scade, atingând valoarea 2 pentru particule cu o rază mai mare decât lungimea de undă. Ecuația lui Rayleigh poate fi aplicată pentru  $Z \leq 2$ . Pentru  $2 \leq Z \leq 8$  valorile  $n$  sunt date în tabel.

Valoarea exponentului  $n$  din ecuațiile lui Heller în funcție de parametru  $Z$

$n$	$Z$	$n$	$Z$
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,4		

Utilizând fotocolormetrul, se determină densitățile optice ale sistemului de studiat pentru diferite valori ale lungimii de undă, după care se evaluează valorile respective ale turbidității cu formula (IV.165). Logaritmând expresia (IV.175) și reprezentând grafic  $\lg \tau$  în funcție de  $\lg \lambda$ , se va obține o dreaptă, din coeficientul unghiular al căreia se va calcula valoarea exponentului lungimii de undă  $n$ . Utilizând tabelul de mai sus, se va determina valoarea  $Z$  corespunzătoare valorii exponentului  $n$ , apoi se va calcula raza particulei, dispersoidului cu formula (IV.176).

Se menționează că metoda turbidității, fiind bazată exclusiv pe fenomenul de difuzie a luminii, se aplică numai pentru sisteme coloidale incolore. Această metodă de cercetare a sistemelor coloidale este preferată atunci când intensitatea luminii transmise prin sistem este mult mai mică decât cea inițială. Pentru valori mici ale turbidității se recomandă folosirea metodei nefelometrice.

### Lucrarea 13

**Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică**

Scopul lucrării: determinarea razei particulelor dispersoidului într-un sistem dispers incolor.

Utilajul, materialele și reactivii. Fotocolorimetrul, baionete cotate, pipete, latex de polistiren cu grad înalt de dispersie

### Modul de lucru și interpretarea datelor

În aceasta lucrare cele mai exacte rezultate se obțin când se lucrează cu soluții monodisperse cu particule sferice. Ca model coloidală în acest sens pot servi latexurile. Prin latex se subînțelege o suspensie de polimer sintetic cu un grad înalt de dispersie obținută prin polimerizare (nu prin dispersarea polimerilor în mediul de dispersie). Utilizând metoda polimerizării în emulsie se pot obține latexuri de polistiren monodisperse cu particule perfect sferice. Latexul inițial de polistiren se va dilua cu soluție de 1% amoniac în raportul 1:2000, 1:3000, 1:4000, 1:5000, 1:6000, 1:8000, 1:10000. Apoi se vor măsura densitățile optice ale soluțiilor cu fotocolorimetrul (vezi lucrarea I, cap. II, 2.3), folosind filtru de lumină nr. 6 ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ ) și o cuvă cu lungimea de 5 cm. Pentru fiecare soluție se fac trei măsurări și se determină valoarea medie a extincției. Din datele obținute se evaluează turbiditatea  $\tau$  cu formula (IV 16a). Frecvența de volum a fazei disperse se determină în baza masei monomerului și densitățiiaze disperse (densitatea particulelor de polistiren este egală cu  $1,06 \text{ g cm}^{-3}$  sau cu formula

$$C_p = \frac{r}{P},$$

unde  $C$  este concentrația exprimată în g/cm<sup>3</sup>.

Reprezentând grafic  $\tau/C = f(C)$ , prin extrapolare în  $C = 0$  se obține valoarea  $[\tau] = [\tau]_0$ , care se introduce în formula (IV 172) și se calculează raza particulelor. Marimea funcției  $F$  se determină utilizând indicele de refracție  $n_0 = 1,333$  și  $n_1 = 1,593$  a apei și respectiv, al polistirenului. Se ține cont de faptul că în formula (IV 172)  $\lambda$  este lungimea de undă în mediul respectiv, care se determină din raportul dintre lungimea de undă în vid  $\lambda_0$  și indicele de refracție al mediului de dispersie  $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_1}$ .

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Fracția de volum a fazei disperse $C_p$ , $\text{cm}^3/\text{cm}^3$	$D$	$D_{90}$	$\tau$ , $\text{cm}^{-1}$	$\tau/C_p$ , $\text{cm}^{-1}$	$r$ , m

## Lucrarea 14

**Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care nu este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică**

Scopul lucrării: determinarea razei particulelor dispersoidului într-un sistem dispers incolor

Utilajul, materialele și reactivii: fotocolorimetru, balonașe, pipete, latex de polistiren, iodură de potasiu, nitrat de argint

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru determinarea razei particulelor fazei disperse se utilizează solul de iodură de argint obținut prin metoda condensării cunoscute descrise în lucrarea IV 11 (sau un sol de polistiren indicat de profesor, care pentru filtrul de lumină nr. 3 are o extincție între 0,7-0,95). Pentru solul respectiv se măsoară extincțiile  $D$  utilizând filtrele de lumină 1-8 ale fotocolorimetrului, lungimile de undă ale cărora sunt indicate în pașaportul aparatului. Pentru fiecare lungime de undă se fac 3 măsurări și se calculează mărimea medie  $D_m$ . (Schema fotocolorimetrului și modul de lucru sunt descrise în lucrarea I cap. II 2). Utilizând valorile  $D_m$ , cu formula (IV 165) se evaluează turbiditatea solului pentru diferite lungimi de undă. Apoi se reprezintă grafic  $\lg \tau$  în funcție de  $\lg \lambda$ , iar din panta dreptei obținute se calculează valoarea exponentului  $n$  din formula lui Heller (IV 175), conform expresiei:

$$\lg \tau = \lg k' - n \lg \lambda. \quad (\text{IV } 177)$$

În tabelul de mai sus găsim valoarea parametrului  $Z$  corespunzătoare mărimum  $n$ . Raza particulelor dispersoidului se evaluează cu formula (IV 176), în care  $\lambda = \lambda_0$  este valoarea medie a lungimii de undă și se determină din relația:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_{0, \min} + \lambda_{0, \max}}{2} \quad (\text{IV } 178)$$

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Denumirea solului	Lungimea de undă în vid $\lambda_0$ , nm	$\lg \lambda_0$	$D$	$D_m$	$\tau$ , cm <sup>-1</sup>	$\lg \tau$	$n$	$Z$	$r$ , m
-------------------	--	-----------------	-----	-------	---------------------------	------------	-----	-----	---------

Mărimea calculată  $r$  pentru un sistem polidispers reprezintă raza medie a particulelor, iar atunci când particula are formă neregulată, raza acesteia va fi considerată drept raza particulei sferice cu același volum și se va numi rază echivalentă.

## PROPRIETĂȚILE ELECTROKINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

### IV.7.1. Fenomene electrokinetice. Structura stratului dublu electric

La trecerea de separare dintre două faze apar spontan sarcini electrice care conduc la apariția unei diferențe de potențial. Astfel, la momentul de contact metalic se arată un potențial de electrod care are la frecarea metalului din metal în soluție sau invers. La punerea în contact a două faze, ca urmare a legii de electroneutralitate, faza cu potențial pozitiv atrage anioni și faza cu potențial negativ atrage cationi, dar se separă prin difuzie. Sarcina electrică a separatorului este separată prin difuzie de sarcina sa de adsorbție selectivă a ionilor sau de sarcina electrică de sarcini pozitive sau negative adsorbite pe suprafața separatorului (figura IV.36, IV.41).

Prezența sarcinii electrice la particulele în suspensie poate fi măsurată existentă prin studierea fenomenelor care apar la trecerea curentului electric printr-un sistem dispers. Fenomenul sistemului dispersat într-un câmp electric constă în mișcarea dispersiunii și se depărtează spre unii dintre electrozi (figura IV.37). Acest fenomen descoperit de Zimm se numește electrophoresis.

La trecerea într-un tub în forma de U în partea de curbură se afla faza dispersă în interiorul unui sistem dispers. În apăsarea unei diferențe de potențial se observă mișcarea fazei dispersate spre unul din electrozi, fenomen numit electrosedimentare (figura IV.38 a). În cazul fenomenului aplicarea unei diferențe de potențial din exterior provoacă fenomenul de transport al fazei dispersate sau al mediului de dispersie.

Experimentele au arătat că la transportul fazei dispersate sau al mediului de dispersie în sistemele colante apar diferențe de potențial. Astfel, dacă într-un vas de sedimentare în drumul particulelor dispersate din care se află mediul de dispersie se introduce un electrod în diferite poziții, între ei apare o diferență de potențial numită

de către Dorn (1880) și numită potențial de sedimentare (figura IV.34, b).

Atunci când cu ajutorul unei presiuni exterioare se forțează lichidul să curgă printr-o diafragmă poroasă, între doi electrozi așezați pe ambele părți ale diafragmei apare o diferență de potențial descoperită de că-

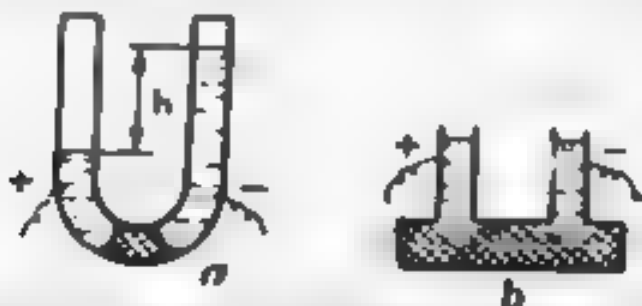


Fig. IV.34. Schema experimentelor de evidențiere a electrosedimentării (a) și electrophoresis (b).



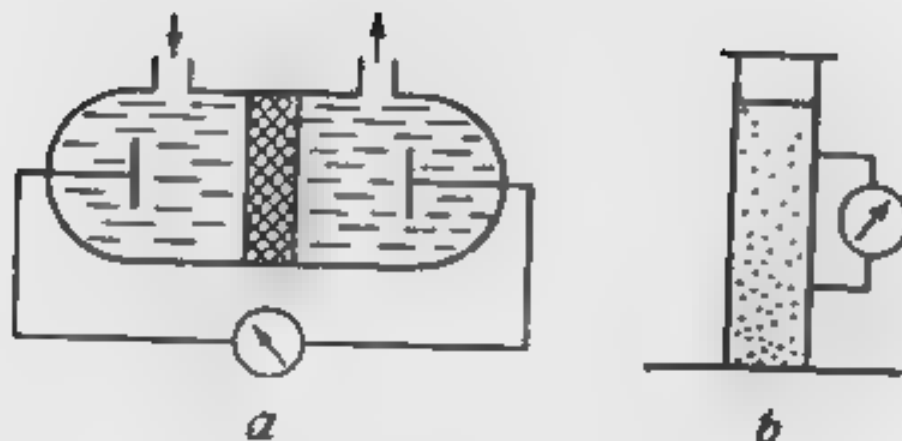


Fig. IV 35 Schemata experimentelor de determinare a potențialelor de curgere (a) și de sedimentare (b)

re, Quincke (1859) și măsura potențial de curgere (figura IV 35, a)

Aceste fenomene ale coloizilor numite electrocinetice apar evident datorită sarcinilor opuse ale suprafețelor de separație dintre faze

Potențialul care apare la mișcarea relativă a fazelor în contact se numește potențial electrocinetic sau zeta ( $\xi$ ). Valoarea potențialului electrocinetic determinată experimental depinde de concentrația și valența electrolitului în faza lichidă

Dupa cum s-a menționat în capitolul IV 36, sarcinile suprafeței din motiv de neutralitate electrică sunt compensate de ioni de semn contrar (contraioni), formand un strat dublu electric (SDE) (figura IV 36)

Studiul fenomenelor electrocinetice a condus la elaborarea teoriilor stratului dublu electric și la explicarea influenței diferiților factori asupra structurii lui.

Conform teoriei lui Helmholtz (1879), stratul dublu electric este asemănător unui condensator plan, ale cărui armături sunt fixate rigid la distanța  $\delta$ , apropiată ca valoare de raza ionului hidratat ( $10^{-9}$  m), iar potențialul electric variază liniar de la o fază la alta (figura IV 36). Modelul SDE fix al lui Helmholtz nu poate explica fenomenele electrocinetice și influența electrolitilor indiferenți asupra potențialului zeta.

Particula coloidală, spre exemplu, reprezentată schematic în baza acestui model prin formula  $\{mAgI nK^+\}^0$ , nu posedă sarcină electrică și deci nu va migra în câmpul electric. Dacă vom admite faptul ca granița de alunecare este situată între armăturile SDE, atunci potențialul determinat în urma studiului electroforezei ar trebui să fie egal cu căderea totală de potențial  $\varphi_0$  (figura IV 36). Insa experiențele au demonstrat că potențialul electrocinetic zeta, de regula, este mai mic decât potențialul total  $\varphi_0$  și scade la adăugarea electrolitului indiferent (pe când potențialul total  $\varphi_0$ , sarcina cărui depinde de natura și concentrația ionilor determinanți de

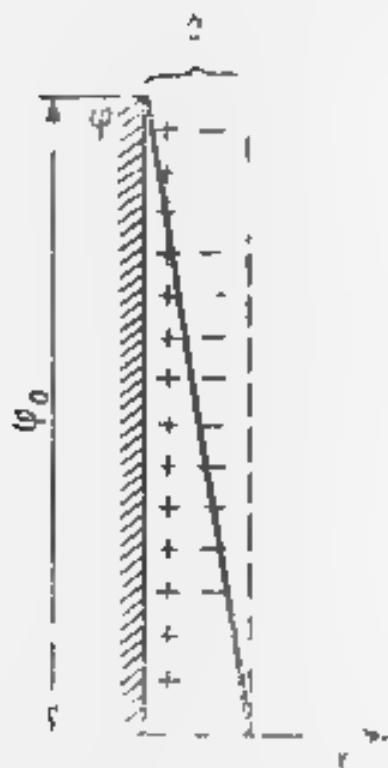
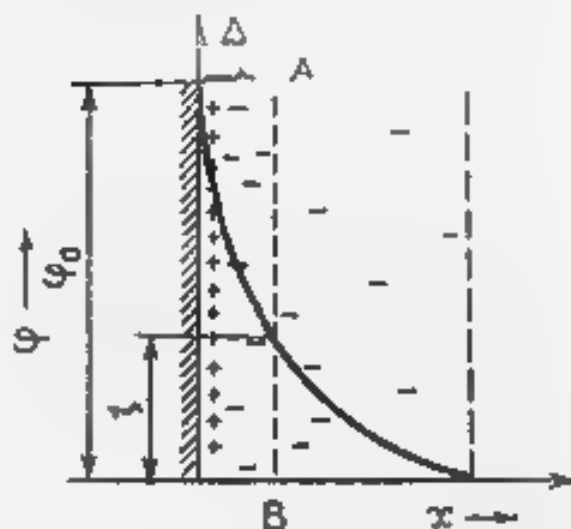


Fig. IV.36 Schema stratului dublu electric Helmholtz și căderea de potențial

Fig. IV.37 Schema stratului dublu electric difuz conform teoriei Gouy-Chapman și căderea de potențial



potențial, nu poate fi modificat la adăugarea electrolitului indifereți).

Pe lângă aceasta, conform considerentelor hidrodinamice, granița de alunecare la deplasarea lăzii disperse față de mediul de dispersie e situată la o distanță mai mare decât grosimea SDE fix  $\delta$ .

Dezvoltarea ulterioară a teoriei SDE a condus la elaborarea teoriei stratului dublu difuz al lui Gouy (1910) și Chapman (1913), și teoriei stratului dublu mixt a lui Stern (1924), completată de Graham (1941).

Conform teoriei stratului difuz, contraionii SDE sunt atrași de suprafața încărcată cu forțe electrostatice (ca și în cazul SDE fix), însă în urma agitării termice tind să se dispună uniform în soluție printr-o difuzie spontană. Distribuția contraionilor care formează stratul difuz este asemănătoare atmosferei ionice din teoria Debye-Huckel. Repartiția difuză a contraionilor dăce la o scădere lentă a potențialului conform unei curbe pe măsura îndepărtării de la suprafață (figura IV.37).

Granița de alunecare AB conform teoriei SDE difuz este situată la o distanță de la suprafață  $\Delta$  unde sarcinile ionilor determinanți de potențial nu sunt complet compensate. Astfel potențialul electrostatic constituie o parte din potențialul total  $\phi_0$ . La adăugarea electrolitului indifereți, datorită forțelor electrostatice, are loc comprimarea SDE, din care cauză potențialul zeta se micșorează (figura IV.38).

Neglijarea dimensiunilor proprii ale ionilor, considerându-i sarcini punctiforme, a dus la obținerea unor valori teoretice ale capacității SDE mult mai mari decât valorile experimentale, ceea ce

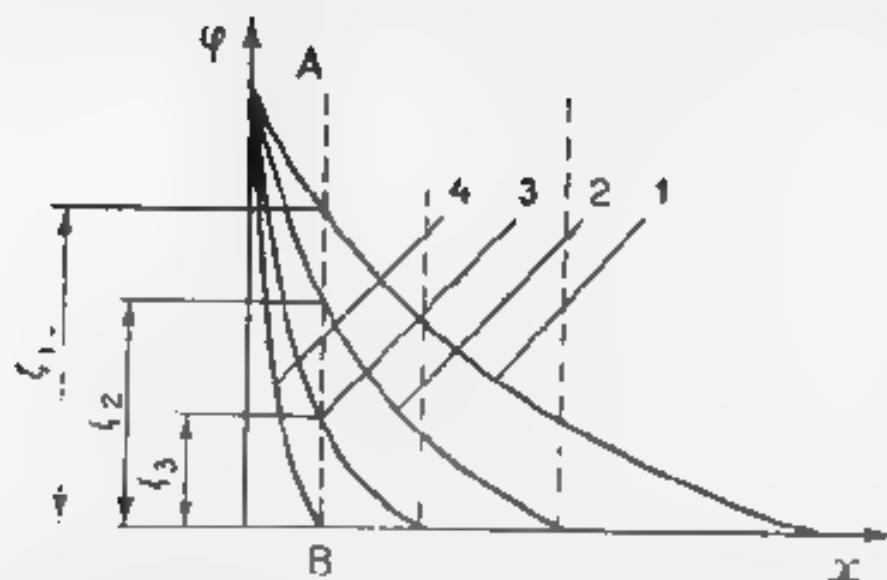


Fig. IV 38. Căderea de potențial în stratul difuz sub influența electrolitului în diferite

concentrații este una din obiectele de bază ale teoriei Gouy-Chapman.

Într-adevăr, conform teoriei Gouy-Chapman, Stern a elaborat teoria stratului dublu mixt conform căreia contraionii de o anumită dimensiune sunt atrași de suprafața solidă încărcată electric nu numai prin forțe electrostatice, ci și datorită forțelor de adsorbție. Se presupune că SDL este format din 2 părți: o parte compactă determinată de forțele adsorbției specifice care acționează asupra ionilor ce vin în contact direct cu suprafața, și a doua parte formată din contraioni aranjați sub forma stratului difuz Gouy. Dependența potențialului de distanța  $x$  de la suprafață în cazul modelului SDL mixt este prezentată în figura IV 39. O parte din contraioni adsorbiți se apropie de suprafața solidă la distanța  $\delta$  formând stratul compact (stratul Helmholtz) de contraioni și potențialul electric variază linear cu distanța. Restul contraionilor se găsesc la o distanță mai mare formând stratul difuz. În acest domeniu potențialul variază exponențial cu distanța. Căderea de potențial în stratul difuz este egală cu  $\varphi_0$ , iar în stratul compact cu  $\varphi_0 - \varphi_\delta$  (figura IV 39).

Deoarece grosimea stratului de lichid hidrodinamic aderent la suprafața solidă este mai mare decât  $\delta$ , granița de alunecare este considerată la distanța  $\Delta$  de peretele solid ( $\Delta > \delta$ ), iar căderea de potențial din stratul difuz la granița de alunecare definește potențialul electrocinetic.

Conform teoriei stratului dublu mixt, adăugarea contraionilor polivalenți cu proprietăți tensioactive pronunțate conduce nu numai la neutralizarea particulei, ci și la schimbarea semnului sarcinii particulei, adică la schimbarea semnului sarcinii potențiale, datorită adsorbției unei cantități supraechivalente de contraioni (figura IV 40). Adăugarea unei cantități relativ mici de electrolit

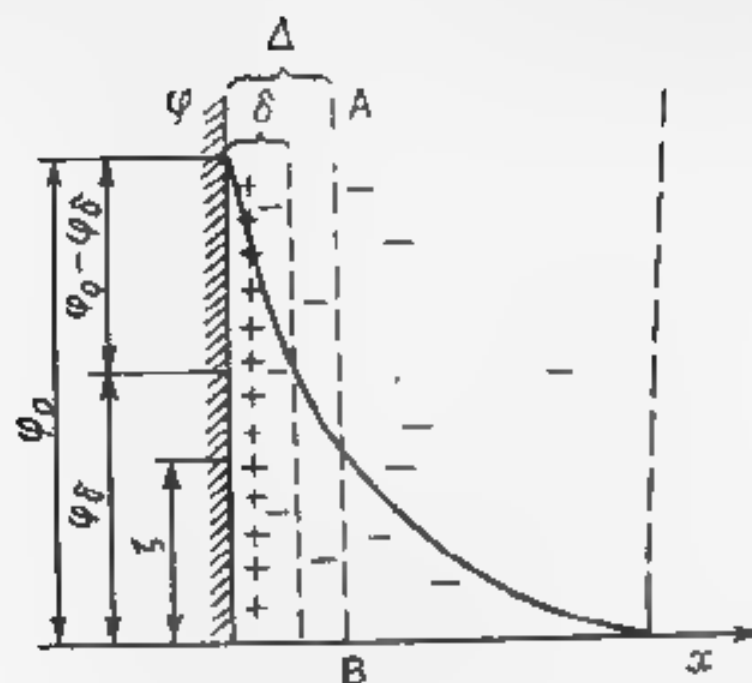


Fig IV 39 Schema stratului dublu electric maxt conform teorie. Stern și caderea de potențial

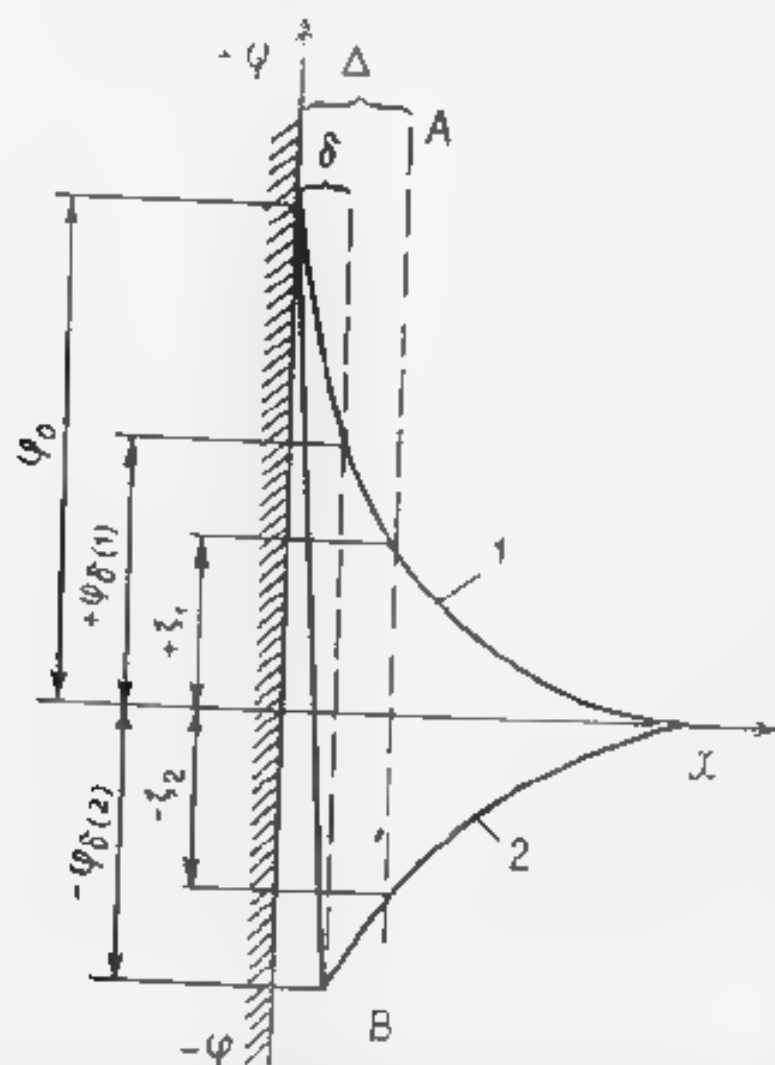


Fig IV 40 Schimbarea semnului potențialului electrocinetic la adsorbția ionilor polivalenți: 1 — căderea de potențial până la adsorbție; 2 — căderea de potențial după adsorbție

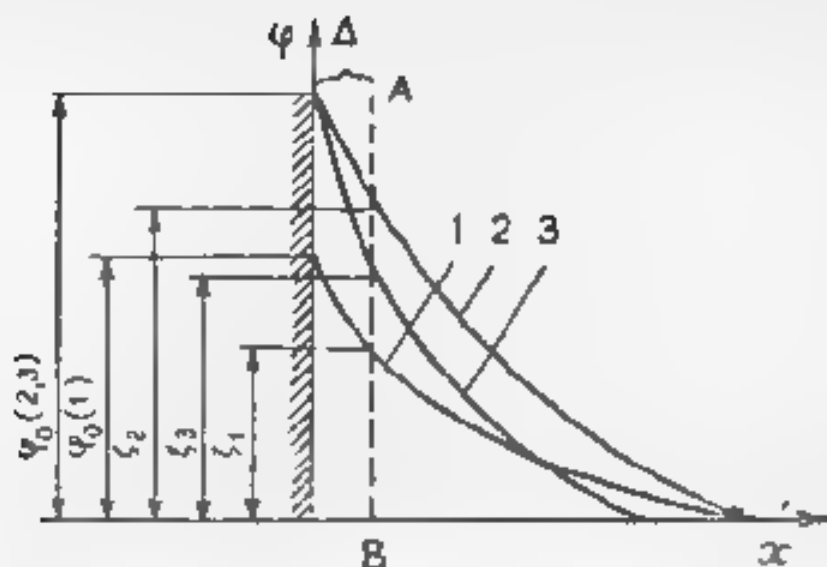


Fig. IV.41. Dependința potențialului electrocinetic de concentrația electrolitului neindiferent: 1 — curba căderii de potențial până la adăugarea electrolitului neindiferent; 2 — curba căderii de potențial după adăugarea electrolitului neindiferent; 3 — curba căderii de potențial după adăugarea unei cantități considerabile de electrolit neindiferent.

neindiferent care conține ionii determinanți de potențial duce la creșterea potențialului total  $\varphi$  și totodată la creșterea potențialului electrocinetic  $\xi$  ca urmare a adsorbției unei cantități mici de ionii determinant de potențial pe suprafața solidă. La mărirea ulterioară a concentrației electrolitului neindiferent potențialul total rămâne același, pe când potențialul electrocinetic se mășorează (figura IV.41).

La adăugarea electrolitului neindiferent e posibilă inversarea semnului atât al potențialului total, cât și al potențialului electrocinetic. Astfel, la adăugarea KI la un sol de iodură de argint obținut din soluție de  $\text{AgNO}_3$  valorile pozitive ale potențialelor  $\varphi$  și  $\xi$  pot deveni egale cu zero, când toate sarcinile pozitive ale suprafeței sunt neutralizate. La creșterea concentrației de KI adsorbția de iodură provoacă schimbarea sarcinii suprafeței care devine negativă ( $q < 0$ ,  $\xi < 0$ ) și curba trece sub abscisă (figura IV.42).

Astfel particulele coloidale pozitive  $\{[m\text{AgI}n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3]^{x+} \times (\text{NO}_3)^{-x}\}$  la adăugarea unei cantități mici de KI se vor reîncărcă cu sarcină negativă  $\{[n\text{AgI}l\text{I}^-(n-x)\text{K}]^{x-} \times x\text{K}^+\}$ .

Variația pH-ului la fel cauzează modificarea potențialului total  $\varphi$  și a potențialului  $\xi$ , datorită proprietăților tensioactive pronunțate ale ionilor  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$ . O importanță deosebită are influența pH-ului asupra SDE al polielectrolitelor amfoteri.

Spre exemplu, într-un mediu slab acid moleculele superficiale ale particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu vor disocia conform ecuației



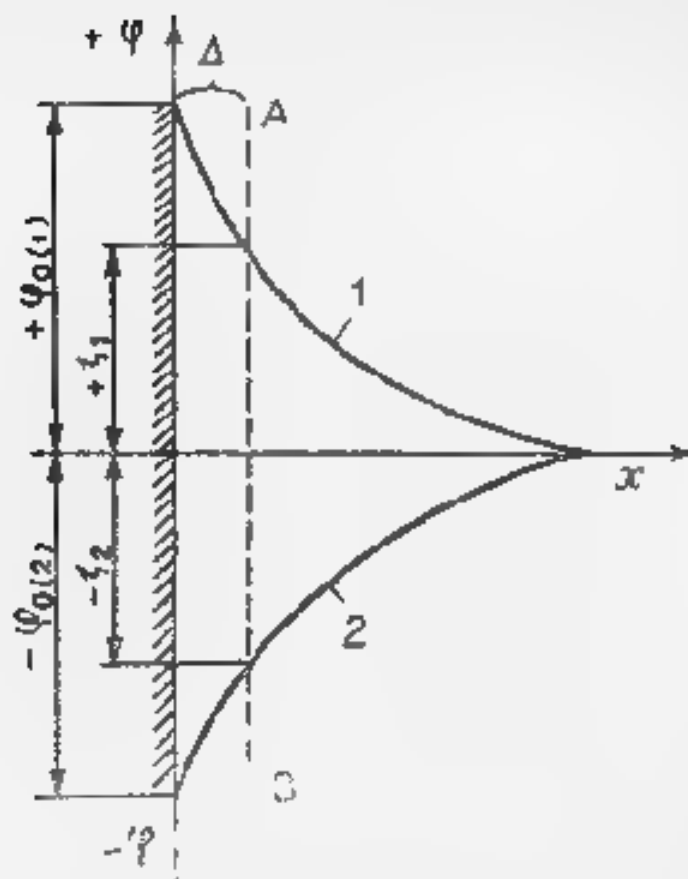


Fig. IV.42 Schimbarea semnului potențialelor  $\varphi_0$  și  $\xi$  la adăugarea electrolitului necoeficient

Particula coloidală se va încărca cu sarcină pozitivă ( $\varphi > 0$ ,  $\xi > 0$ )

Într-un mediu slab bazic ionizarea suprafeței particulelor color-dale are loc în modul următor



Particula coloidală se va încărca cu sarcină negativă ( $\varphi < 0$ ,  $\xi < 0$ ). Deci la creșterea pH-ului are loc schimbarea semnului potențialelor  $\varphi$  și  $\xi$ . Este evident că la un anumit pH numit punct izoelectric ( $p_i$ ), potențialul electrocinetic  $\xi$  va avea valoarea nulă, iar particula se va afla în stare izoelectrică și nu se va deplasa în câmpul electric. Valoarea pH-ului la care sarcina netă a particulei este egală cu zero se numește punct de sarcină zero (p. s. z.).

Aminoacizii, respectiv proteinele, se încarcă pozitiv sau negativ în funcție de pH-ul și tăria ionică a medului de dispersie. Punctul izoelectric este o proprietate importantă și se utilizează pentru caracterizarea și identificarea proteinelor.

Numărul sarcinilor pozitive și negative ale unui macroion amfoter în prezența unui electrolit care se adsorbe pe suprafața macroionului este diferit de numărul sarcinilor proprii ale acelui macroion fără electrolit. Din această cauză se introduce noțiunea de

punct izoelectric definit ca punct de neutralitate a macroionilor în prezența ionilor unui electrolit. Punctul de neutralitate al macroionilor amfoteri la neutralizarea cu un acid sau o bază va fi numit punct izoelectric. Punctul izoelectric al aminoacizilor este identic cu punctul de sarcină zero, pe când la polielectrolitii amfoteri adsorbția electrolitilor pe suprafața macroionilor modifică densitatea electrică a suprafeței și aceste puncte nu coincid întotdeauna. Punctul de sarcină zero al electrolitului,  $p_i$  al polielectrolitilor amfoteri denota ca sarcina particulei la granița de alunecare este egală sarcinii electrolitului rămas pe particule.  $p_i$  poate fi determinat prin metoda electroforetică notând pH-ul pentru care mobilitatea electroforetică este nulă. Evident prin extrapolarea  $p_i$  la tărnie ionică nulă se obține  $p_i$ , s. z.

Teoria SDE Stern prezintă avantajul față de teoriile precedente în a explica calitativ și cantitativ fenomenele coloidale electrocinetice. Calculul electrolitului SDI prin aplicarea acestei teorii a condus la valori teoretice apropiate de cele experimentale.

Completarea teoriei lui Stern de către Grahm se reduce la introducerea noțiunilor de strat intern Helmholtz (SIH), format din ionii determinanți ce poartă sarcini libere și chemosorbiți pe suprafața solidă, și de strat extern Helmholtz (SEH), format din ioni liberi care pot fi adsorbiți pe suprafața constituită din straturi fixe. A treia parte a SDE este straturile SIH și SEH este stratul difuz.

Stratul electroforezei rezultă din diferența sarcinii solilor și evaluarea valorii potențialului electroforetic  $\xi$ .

La trecerea curenților electrice printr-un sistem dispers contraionii mobili din stratul difuz vor migra către electrodul respectiv iar particulele încărcate vor migra în direcția opusă spre electrodul respectiv. Potențialul electroforetic  $\xi$  care apare la granița de alunecare se va calcula conform relației Helmholtz Smolowski:

$$\xi = \frac{u_0}{\epsilon_0 \epsilon_r H} \quad (IV.179)$$

unde  $u_0$  este viteza de deplasare a particulelor în mediul cu viscozitatea  $\eta$  și permeabilitate electrică  $\epsilon_0 \epsilon_r$ ,  $\epsilon_r$  permittivitatea vidului ( $\epsilon_r = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m),  $H$  este valoarea de potențial exprimat prin raportul dintre tensiunea  $E$  și distanța dintre electrozi  $l$  măsurată prin interiorul lichidului:

$$H = E/l \text{ [V/m]}$$

Relația (IV.179) poate fi scrisă sub forma

$$\xi = \frac{u_0}{u_0} \quad (IV.180)$$

unde  $u_0$  este mobilitatea electroforetică, care se determină cu formula:

$$u_0 = \frac{u}{E} = \frac{h/l}{H} = \frac{h/l}{E/l} \quad (IV.181)$$

să aibă valoarea aproximativă egală cu  $5 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{sV}$

Relația (IV.179) este valabilă atunci când dimensiunile particulelor sunt suficient de mari în raport cu grosimea straturilor duble electrice. În cazul unui sistem coloidal aflat într-un grad înalt de dispersie potențialul electrocinetic se va evalua cu relația lui Huckel

$$\xi = \frac{2\eta u_0}{3\epsilon_0} \quad (IV.182)$$

Exprimând viteza electroforetică  $u$  în cm/s, gradientul de potențial  $H$  va fi  $H = \frac{E(V)}{300 l(\text{cm})}$  u. e. s. și pentru evaluarea valorii potențialului electrocinetic în volți în locul formulei (IV.180) se va utiliza formula  $\xi = \frac{4\pi\eta a l}{\epsilon E} 300^2 (V)$

Relația (IV.182) a fost dedusă pentru condițiile de egalare a forței electrice care acționează asupra particulei și a forței de rezistență care ține cont de măsurarea vitezei particulelor prin efectul de frânare electroforetică și de relaxare. Sub acțiunea câmpului electric exterior și al difuziei contrare ionice media se depășește în sens contrar mișcării particulei coloidale. Drept consecință apare efectul de frânare electroforetică a mișcării particulei. Pe lângă efectul de frânare electroforetică exterior, trebuie să se țină seama și de efectul de frânare electroforetică internă datorită asimetriei SDL cauzată de asimetria măsurării vitezei de electroforeză, numită frânare de relaxare.

În teoria lui Debye-Huckel a electroforezei tari, în care se presupune efectul frânării electroforetice, Henry generalizează ecuațiile (IV.180) și (IV.182), sub formă

$$\xi = \frac{2\eta u_0}{3\epsilon_0} f(zr), \quad (IV.183)$$

unde valoarea coeficientului  $f(zr)$  depinde de inversul grosimii SDL  $z$  și de raza particulei coloidale  $r$ . Pentru valori mari ale produsului  $zr \gg 1$ ,  $f \approx 1,5$  și ecuația (IV.183) se transformă în (IV.180). Atunci când  $zr \ll 1$ ,  $f \approx 1$  și ecuația (IV.183) devine (IV.182). În concluzie, termenul al valorilor produsului  $zr$  corespunde lui  $f(zr)$  depinde de forma și orientarea particulelor în câmpul electric.

Studiul electroforezei se poate efectua în 2 moduri: 1) macroscopic urmărind viteza de deplasare a interfeței dintre soluția coloidală și lichidul de contrast; 2) microscopic observând la ultra-microscop sau la microscop mișcarea particulelor într-un câmp electric constant.

Cel mai simplu aparat pentru cercetarea electroforezei prin metoda interfeței mobile este aparatul lui Burton (figura IV.43 a). El constă dintr-un tub lung de sticlă în formă de U la care este sudat un tub îngust terminat cu o palmă și prevăzut cu un



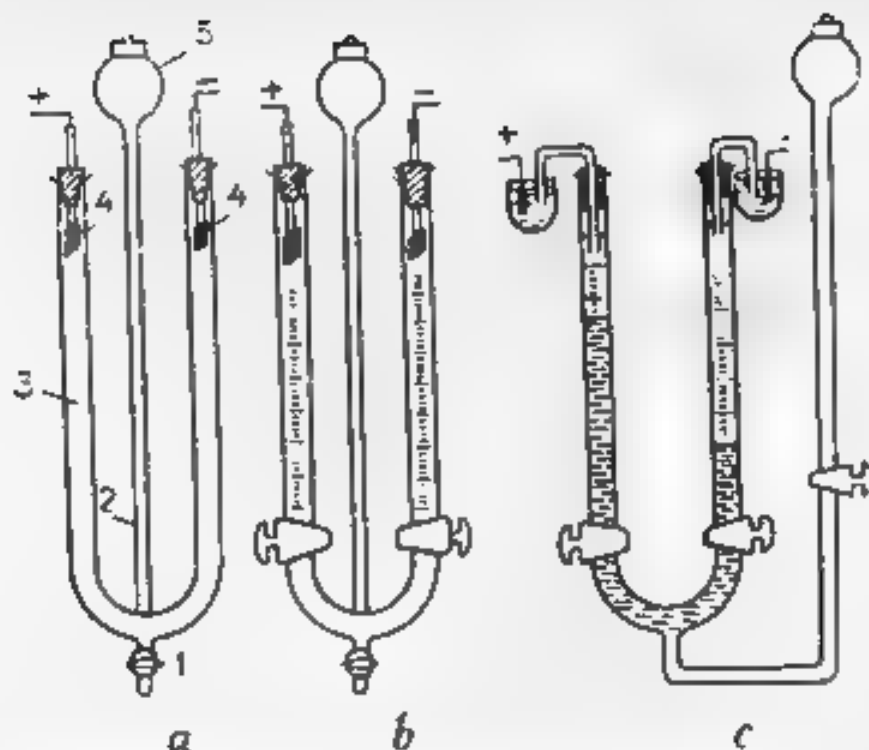


Fig. IV 43. Aparatură electrochimică (funcționare intermitentă): a — aparat 1 B. H. H., b — aparat 1 B. H. H., c — aparat 1 B. H. H. (Ceaikovski)

robinet 1. Într-un robinet metal 1 închis, în tubul îngust 2 se toarnă o cantitate mică de sol, după care, prin întredeschiderea atentă a robinetului 1, canalul acesta se umple cu sol, astfel încât în canal să nu rămână bule de aer și ca solul să nu pătrundă în partea interioară a globului în forma de U. Apoi robinetul 1 se închide și tubul 2 se umple prin pompa 5 cu sol. Tubul 3 se umple cu lichidul de contact până la jumătatea înălțării brațelor. Aparatul se fixează pe stativ și deschizând cu atenție robinetul 1, se introduce lichidul de contact în sol, care împinge lichidul de contact în sus. Astfel în tubul 3 se obține o suprafață de separație netă între sol și lichidul de contact. Lichidul de contact se introduce în tubul 4 prin care sursă de curent continuu. Apoi în tubul 1 se introduce tubul 3 și se observă viteza de coborâre a suprafeței de separație între solul colorat și lichidul de contact. În funcție de viteza de coborâre a suprafeței (figura IV 43 b), prevăzută cu două robinete, ceea ce asigură umplerea aparatului și menținerea unei suprafețe de separație nete între sol și lichidul de contact. Se recomandă compararea a și b cu figura IV 43, în aparat 1 c, în care s-a găsit o mare diferență între brațele U. Se cufundă extremitățile 2 într-un timp de c. 10 min. în gel de agar-agar, saturat cu colorant. În 2 palare mici se toarnă sol de sulfat de cupru și se cufundă electrozii de cupru, legați cu o sursă de curent electric continuu și extremitățile opuse ale tuburilor cu agar-agar. Astfel se măsoară polarizarea electrozilor și curentul de convecție care apare datorită diferenței de potențial din mijlocul tubului venit în contact cu electrozii la trecerea curentului electric se încălzește.

mai puternic decât cel de lângă perete. Prin efectul Joule, interfața dintre sol și lichidul de contact devine difuză.

Ca lichid de contact se utilizează un ultrafiltrat sau centrifugat ori un alt lichid cu compoziția și conductibilitatea specifică  $\kappa$  apropiate de compoziția și conductibilitatea specifică  $\kappa_0$  a mediului de dispersie.

În cazul când lichidul de contact are conductivitatea  $\kappa_0$ , care se deosebește mult de conductivitatea solului  $\kappa$ , gradientul de potențial al solului se va evalua cu formula:

$$H = \frac{E}{\frac{\kappa}{\kappa_0} (l - l_1) + l_1} \quad (\text{IV } 184)$$

Unde  $l$  este distanța dintre interfețele sol-lichid de contact, măsurată prin interiorul solului.

Ca sursă de curent continuu se utilizează un transformator sau o baterie de acumulatoare cu tensiunea de 100-150 V. Tensiunea se măsoară cu un voltmetru conectat în paralel cu electrozii. Pentru controlul intensității curentului, în serie se conectează un miliampermetru.

## Lucrarea 15

### Determinarea potențialului electrocinetic al solului de hidroxid feric prin metoda electroforetică

Scopul lucrării: determinarea potențialului electrocinetic prin metoda electroforetică (metoda interfeței mobile); modificarea lui în prezența electroliților.

Utilajul, materialele și reactivii: aparat de macroelectroforeză, o sursă de curent continuu, voltmetru, cronometru, flacoane, pipete, pâlnie, 250 ml sol de hidroxid feric dializat, soluție HCl (0,2 mol/l), soluție Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01 mol/l), soluție KOH (0,2 mol/l), hârtie de filtru.

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

Aparatul de macroelectroforeză în prealabil se spală cu amestec cromatic și apă distilată, după care se usucă.

Se utilizează solul de hidroxid feric preparat și dializat în modul descris în lucrarea IV.11.

În 4 flacoane numerotate se toarnă câte 50 ml sol dializat și se adaugă o anumită cantitate de electrolit.

Flaconul 1            1 ml soluție HCl (0,2 mol/l)

Flaconul 2            1 ml soluție HCl (0,2 mol/l) + 1 ml soluție Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01 mol/l)

Flaconul 3	0,4 ml soluție KOH (0,2 mol/l)
Flaconul 4	0,4 ml soluție KOH (0,2 mol/l) + 1 ml soluție $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,01 mol/l)

În următoarele 4 flacoane (5-8) în mod analogic se prepară lichidele de contact, adăugând aceleași cantități de electrolit la 50 ml de apă distilată. Apoi aparatul de electroforeză se umple cu soluțiile obținute și, respectiv, cu lichidele de contact (solul din flaconul 1 cu lichidul de contact din flaconul 5 etc). Înainte de a începe experimentul, se notează poziția interfeței sol-lichid de contact în ambetele brațelor tablăi în formă de U. Apoi electrozii se conectează la o sursă de curent continuu și se notează timpul. După anumite intervale de timp, înregistrate cu ajutorul cronometrului, se notează distanțele respective  $h$  la care se coboară interfața sol-lichid de contact. Măsurările se fac pentru solul dializat, utilizând ca lichid de contact apă distilată, și pentru soluțiile din flacoanele 1-4 utilizând lichidele de contact respective din flacoanele 5-8.

Cu formula  $u = \frac{h}{t}$  [m/s] se determină viteza electroforetică pentru diferite intervale de timp și se evaluează mărimea ei medie pentru fiecare sol. Apoi se calculează mobilitatea electroforetică  $u$  și potențialul electrocinetic  $\xi$  respectiv cu formulele (IV 181) și (IV 180). Versul electroforezei se urmărește timp de 30-40 min. Rezultatele măsurătorilor și ale calculelor pentru fiecare sol se introduc în tabel.

Nr. flaconului	Concentrația electroliților din sol, mol/l	Gradientul potențial $H$ , V/m	Distanța $h$ la care se deplasează interfața sol-lichid de contact, m	$t$ , s	$u$ , m/s	$\frac{u_{av}}{\frac{m^2}{sV}}$	$\xi$ , V
----------------	--	--------------------------------	---	---------	-----------	---------------------------------	-----------

Se explică rezultatele obținute

## Lucrarea 16

### Determinarea punctului izoelectric al gelatinei

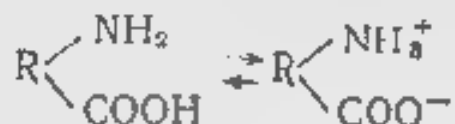
Scopul lucrării: determinarea punctului izoelectric al gelatinei în baza variației viscozității și turbidității cu pH-ul soluțiilor.

Utilajul, materialele și reactivii: pH metru, fotometrul, cronometrul, viscosimetrul, Ostwald, flacoane, pipete, soluție de gelatină 0,75-1%, soluție HCl (0,05 mol/l), soluție KOH (0,01 mol/l), alcool etilic.

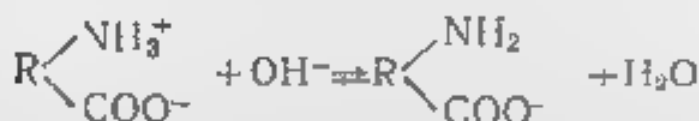
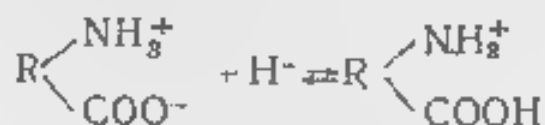
Moleculele de proteină conțin atât grupe carboxil, cat și grupe amoniacale și asociază în soluții apoase ca acizi și ca baze.



În soluțiile aminoacizilor are loc trecerea protonului de la grupa acidă  $\text{COOH}$  la grupa bazică  $\text{NH}_2$  și se formează amfion:



Acești ioni bipolari reacționează cu acizi și bazele conform reacțiilor:



În punctul izoelectric al aminoacizilor concentrația particulelor încărcate pozitiv este egală cu concentrația particulelor încărcate negativ  $[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}] = [\text{NH}_2\text{RCOO}^-]$ . Notând prin  $K_a$  constanta de disociere acidă și prin  $K_b$  constanta de disociere bazică, concentrația ionilor de hidrogen în punctul izoelectric se va exprima cu formula

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{IV.185})$$

unde  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  este produsul ionic al apei.

Macromoleculele polielectrolitilor anfoteri proteinele schematic exprimate prin formula  $\text{HONH}_3^+-\text{R}-\text{COOH}$  în soluție se încarcă negativ sau pozitiv, în funcție de numărul grupelor funcționale acide și bazice și de valorile constantelor de disociere ale acestora. O proteină acidă la dizolvare transmite în soluție un număr de ioni de hidrogen mai mare decât numărul ionilor de hidroxil, formând un pH acid și în consecință se încarcă cu sarcină negativă (numărul sarcinilor negative  $-\text{COO}^-$  de pe suprafața macroionului fiind mai mare decât numărul sarcinilor pozitive  $\text{NH}_3^+$ ). La adăugarea unui acid tare disocierea grupelor acide  $-\text{COOH}$  scade, iar a grupelor bazice  $-\text{NH}_3\text{OH}$  crește și numărul sarcinilor negative  $-\text{COO}^-$  se micșorează, egalându-se în p. i. cu numărul sarcinilor pozitive  $-\text{NH}_3^+$ . Deci p. i. al proteinelor acide se află la un pH acid mai mic decât pH-ul obținut la dizolvarea proteinei acide. Adăugarea în continuare a acidului conduce la schimbarea semnului sarcinii macroionului. La un  $\text{pH} < \text{p. i.}$  pe suprafața macroionului predomină grupele pozitive  $-\text{NH}_3^+$ . Adăugarea unei baze intensifică disocierea grupelor funcționale acide. În consecință se mărește numărul sarcinilor negative ale macroionului. Raționamente analogice pu-

tem face și în cazul proteinelor bazice la dizolvarea cărora în apă se obține un pH bazic. Proteina bazică se încarcă în soluție cu sarcini pozitive datorita grupelor  $-NH_3^+$ , care predomină pe suprafața macroionului, și la adăugarea unei baze numărul sarcinilor pozitive scade egalandu-se cu numărul sarcinilor negative la un pH  $p_i$  situat mai sus de  $pH=7$  și mai sus decât pH-ul obținut la dizolvarea proteinei bazice în apă. Adăugarea în continuare a unei baze va schimba semnul sarcinii macroionului de la pozitiv la negativ.

În  $p_i$  proteina lipsită de sarcină se strânge în ghem, iar soluția respectivă este nestabilă și coagulează, caracterizându-se cu o turbiditate maximă. Viscositatea soluției de proteină în punctul izoelectric este minimă. La un pH mai mic sau mai mare decât  $p_i$  macroionul proteinei încercat cu sarcini pozitive sau negative în urma repulsiilor electrostatice și va schimba configurația. Ghemul perturbat se destăcă și soluția de proteină devine mai stabilă, turbiditatea scade iar viscositatea crește. Cantitățile mari de acid tare sau bază alkalină blochează disocierea grupelor funcționale și macroionul se strânge iarasi în ghem. De aceea curba  $\eta=f(pH)$  se caracterizează prin mai multe puncte extremale. Adăugarea unei solvenți organici într-o soluție de proteină datorită efectului de deshidratare și micșorare a constantei dielectrice conduce la micșorarea solubilității proteinei și în soluție se produce o tulburare, intensitatea ei fiind maximă în  $p_i$ .

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Punctul izoelectric al gelatinei se determină prin măsurarea turbidității (sau observarea vizuală a gradului de tulburare a soluțiilor) și prin măsurarea viscosității acestora în funcție de pH.

Se prepară în prealabil 200 ml soluție de gelatină 0,75-1%. După imbibiarea gelatinei în apă distilată, acestecil se încălzește pe baie de apă la 50°C până la dizolvare completă.

În 9 flacoane numerotate (1-9) se introduc câte 10 ml soluție de gelatină filtrată (0,75% sau 1%) după care se adăuga soluțiile HCl (0,005 mol/l) KOH (0,01 mol/l) și apă distilată în următoarele proporții:

Nr. flaconului	$V_{HCl}$ , ml	$V_{KOH}$ , ml	$V_{H_2O}$ , ml
1	10	—	—
2	4	—	6
3	1	—	9
4	0,5	—	9,5
5	—	—	10
6	—	1	9
7	—	3	7
8	—	6	4
9	—	10	—

Se măsoară pH-ul soluțiilor obținute inițial după scara de 14 unități ale pH-ului, apoi după scara de 3 unități ale pH-ului. După fiecare măsurare electrozii și panarul în care se face măsurarea pH-ului se clătesc bine cu apa distilată. Apoi se măsoară cu ajutorul fotocolormetruului densitatea optică a soluțiilor pentru filtrul de lumină nr. 2 ( $\lambda = 364 \text{ nm}$ ), utilizând cuva cu grosimea de 3 cm, conținând lichidul descris în lucrarea 1 cap. II 2. Turbiditatea soluțiilor se determină cu formula (IV 165). Rezultatele se înregistrează într-un tabel de forma:

Nr. flaconului	pH-ul soluției	Densitatea optică $D$	Turbiditatea $\tau$ , cm
----------------	----------------	-----------------------	--------------------------

În baza datelor obținute se trasează curba  $\tau = f(\text{pH})$ . Punctul izoelectric va fi dat de valoarea pH-ului corespunzătoare turbidității maxime.

2. La adăugarea unui solvent organic în soluțiile de gelatină cu diferite valori ale pH-ului, apare o tulburare vizibilă, care permite determinarea p<sub>i</sub>. Pentru aceasta în 8 eprubete se toarnă HCl (0,05 mol/l), KOH (0,01 mol/l), apă în proporțiile indicate în tabelul ce urmează și câte 4 ml soluție de gelatină 0,75%. Amestecul se agită după care în fiecare eprubetă se adaugă câte 4 ml de alcool etilic sau acetonă și iarăși se agită. Peste un anumit interval de timp în eprubete apare o tulburare. Utilizând scara de 5 grade se interză gradul de tulburare al soluțiilor în fiecare eprubetă. Gradul maxim de tulburare 5 se observă în soluția cu valoarea pH-ului corespunzătoare p<sub>i</sub> al gelatinei.

Datele se introduc în tabel

Nr. flaconului	$V_{\text{HCl}}$ , ml	$V_{\text{KOH}}$ , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , ml	Volumul soluției de gelatină ml	$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ , ml	pH	Gradul de tulburare
1	3	—	4,0	4	4		
2	1,5	—	5,5	4	4		
3	0,75	—	6,25	4	4		
4	0,3	—	6,7	4	4		
5	0,15	—	6,85	4	4		
6	—	—	7,0	4	4		
7	—	1	6,0	4	4		
8	—	2	5,0	4	4		

3. Pentru a determina punctul izoelectric prin măsurarea viscozității în 7 flacoane (2-8) se introduc câte 10 ml soluție filtrată de gelatină 0,5% sau 1%, după care se adaugă soluții HCl (0,05 mol/l), KOH (0,01 mol/l) și apă în proporțiile indicate în tabelul ce urmează (în flaconul 1 se toarnă numai apă distilată). Se măsoară pH-ul soluțiilor mai întâi după scara de 14 unități ale pH-ului, apoi după scara de 3 unități ale pH-ului, clătind bine cu

apă distilată după fiecare măsurare electrozilor și paharul în care se introduc electrozii. Apoi se măsoară viscozitatea relativă a soluțiilor de gelatină, utilizând viscosimetrul Ostwald (vezi cap. IV 11 2).

Viscozitatea relativă  $\eta_r$  se evaluează cu formula

$$\eta_r = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{t}{t_0} \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (\text{IV } 186)$$

unde  $\eta$  și  $\eta_0$  viscozitățile soluției și apei distilate,  $t$  și  $t_0$  — timpurile de curgere a volumului de soluție și respectiv, de apă cuprins între cotele viscosimetrului,  $\rho$  și  $\rho_0$  — densitățile respective. Pentru soluții diluate  $\rho \approx \rho_0$  și formula de calcul devine:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (\text{IV.187})$$

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma.

Nr. fracțiunii	Volumul soluției de gelatină, ml	V <sub>HCl</sub> , ml	V <sub>KOH</sub> , ml	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , ml	pH	t, s	$\eta_r$
1	10	—	—	20	—	—	—
2	10	10	—	—	—	—	—
3	10	6	—	4	—	—	—
4	10	2	—	8	—	—	—
5	10	0.5	—	9.5	—	—	—
6	10	—	—	10	—	—	—
7	10	—	2	8	—	—	—
8	10	—	5	5	—	—	—

În baza datelor obținute se trasează curba  $\eta_r = f(\text{pH})$  și se determină punctul izoelectric al gelatinei dat de valoarea pH-ului care corespunde mărimumi minime a viscozității.

## Capitolul IV.8

### STABILITATEA ȘI DISTRUGEREA SISTEMELOR DISPERSE

#### IV 8.1. Bazele teoriei contemporane DLVO a coagulării

Posedând un surplus de energie liberă superficială, sistemele coloidale sunt termodinamic instabile. Ele pot fi distruse atât prin mărirea gradului de dispersie (prin dispersare cu formarea disper-

și lor moleculă reținut și prin micșorarea gradului de dispersie prin agregarea particulelor cu formarea unui sistem macroeterogen. Conform teoriei lui Thomson (IV 31), ca urmare a proceselor de difuziune și coagulare, turbiditatea este un proces spontan de micșorare a gradului de dispersie și a suprafeței interfațiale de separație.

Particulele coloidale se află într-o continuă mișcare și ciocnirea lor poate duce la procesul de contopire a particulelor în agregate tot mai mari, care se termină cu precipitarea unei dispersii și se numește coagulare.

Din V. Peskov sistemele coloidale se caracterizează prin stabilitate cinetică și agregativă. Proprietatea particulelor dispersate în soluție de a rămâne în stare suspendată fără a sedimenta este numită stabilitate cinetică. Ea se manifestă în următoarele coloane de gradul de dispersie. Proprietatea particulelor dispersate de a se opune agregării este numită stabilitate agregativă. Stabilitatea agregativă este determinată în primul rând de existența la suprafața particulelor a stratului dublu electric și a stratului de adsorție sau de solvatare care asigură particulelor repulsie electrostatică ori electrocinetică prin apariția polenilor superficiali proteoizari.

În funcție de natura polenilor superficiali sistemele coloidale pot fi împărțite în două mari clase: sisteme care se caracterizează prin coagulare rapidă și sisteme care se caracterizează prin coagulare lentă. În primul caz procesul de agregare este un proces spontan, iar în al doilea caz procesul de agregare este un proces care necesită intervenția directă a agentului coagulant, care este complet inactiv în absența acestuia. Sistemelor coloidale este deosebită caracteristica.

Din punct de vedere al modului de agregare se cunosc două tipuri de coagulare: coagulare lentă și coagulare rapidă. Coagulare lentă este caracterizată prin faptul că agregarea are loc în condiții de echilibru și este determinată de forțele de repulsie electrostatică și de solvatare. Coagulare rapidă este caracterizată prin faptul că agregarea are loc în condiții de echilibru și este determinată de forțele de repulsie electrostatică și de solvatare.

Coagulare lentă este caracterizată prin faptul că agregarea are loc în condiții de echilibru și este determinată de forțele de repulsie electrostatică și de solvatare. Coagulare rapidă este caracterizată prin faptul că agregarea are loc în condiții de echilibru și este determinată de forțele de repulsie electrostatică și de solvatare.

$$-\frac{d\tau}{dt} = K\tau^2 \quad (IV 187)$$

unde  $K$  este constanta de viteza a procesului de agregare rapidă,  $\tau$  este turbiditatea,  $D$  este concentrația de particule. Coagulare lentă este caracterizată prin faptul că agregarea are loc în condiții de echilibru și este determinată de forțele de repulsie electrostatică și de solvatare. Coagulare rapidă este caracterizată prin faptul că agregarea are loc în condiții de echilibru și este determinată de forțele de repulsie electrostatică și de solvatare.



tate determinată de existența unei bariere energetice de respingere se transformă într-o coagulare lentă. Valoarea constantei de viteză a procesului coagulării lente  $K$  va fi dată de relația

$$K = K_0 P e^{-E_{m,1}/RT} \quad (IV-188)$$

unde  $P$  - factorul steric,  $E_{m,1}$  - energia de interacțiune dintre particule, egată cu înălțimea barierei de energie a curbei variației energiei de interacțiune dintre particule cu distanța dintre particule  $E=f(h)$ .

Existența în soluția  $P=1$  și  $f=0$ , coagularea lentă se va transforma în coagulare rapidă. Stabilitatea agregativă este caracteristică pentru coagularea lentă, când în toate cazurile dintre particule sunt armate de agregare. Existența unei bariere de energie între particulele care se ciocnesc determină coagularea lentă.

Stabilitatea solilor este datorată atât factorilor termodinamici, cât și celor cinetici. Acțiunea factorilor termodinamici contribuie la micșorarea tensiunii superficiale, la mărirea entropiei sistemului și la formarea potențiale de energie. Factorii cinetici de stabilizare acționează în direcția micșorării vitezei de ciocnire a particulelor.

Stabilitatea agregativă a sistemului coloidal lăptos este determinată în primul rând de forțele electrostatice de repulsie, cunoscută sub numele de forțe SDL. Sărurile de același semn ale particulelor coloidale împiedică agregarea lor prin ciocnire, iar mărirea potențialului electrostatic îi conduce la majorarea forțelor de repulsie electrostatice între particule. Solurile își pierd stabilitatea și coagulează la o valoare critică a potențialului  $\xi$  diferită de zero ( $\xi = 30\text{ mV}$ ), când repulsia electrostatică nu este mare și între particule intervine atracția prin forțe van der Waals.

Stabilitatea solilor hidrofili este determinată, în primul rând, de factorii de solvare de natură termodinamică. Formarea stratului lor de solvare conduce la micșorarea tensiunii superficiale și hidratarea suprafeței particulelor, stabilizând sistemul coloidal.

Un factor cinetic al termodinamice, tendința particulelor de a se dispersa spre o distribuție uniformă este cauzată de majorarea entropiei sistemului și contribuie la hidratarea electrostatică a stabilității sistemelor disperse.

Un factor de stabilitate al sistemelor coloidale este cel structural, care are de natură cinetică, care constă în formarea pe suprafețele particulelor a peliculelor superficiale protejătoare, distrugerea cărora necesită energie și timp. În tratarea problemei stabilității sistemelor coloidale un rol important are factorul hidrodinamic de natură cinetică, care determină viteza de mișcare a particulelor în funcție de viscozitatea mediului de dispersie, de temperatură, de viscozitatea fazelor disperse și a mediului de dispersie, de temperatură etc.

Coagularea solilor hidrofili, după cum s-a menționat mai sus, poate fi provocată prin modificarea factorilor externi, în special prin



$$E = \frac{64 CRT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (\text{IV } 190)$$

unde  $C$  — concentrația contraionilor în mediul de dispersie;  $\gamma$  — o constantă determinată de valoarea  $q$ ;  $\kappa$  — inversul grosimii straturii difuz Gouy;  $A$  — constanta lui Hamaker (constantă forțelor atractive van der Waals)

Reprezentând grafic variația sumei energiilor de repulsie  $E_r$  și de atracție  $E_a$  cu distanța dintre particule (figura IV 44), se obține o curbă  $E=f(h)$ , ce prezintă un maxim la o distanță  $h \approx 1/\kappa$  (figura IV 44). În conformitate cu ecuația (IV 190),  $E_r$  scade mai abrupt (exponențial) cu distanța  $h$  ( $E_r \sim e^{-\kappa h}$ ) în comparație cu  $1/h^2$  ( $E_a \sim 1/h^2$ ). În consecință, la distanțe mari, termenul atractiv îl depășește pe cel electrostatic ( $E_a > E_r$ ) și energia totală de interacțiune este negativă. Pe curba globală apare un minim secundar (al doilea). Agregarea particulelor în minimal secundar are loc în temel, pentru particulele anizodiametrice cu potențiale electrice mici și constante Hamaker mari și conduce la formarea structurilor nestabile lixotropice, care în urma unei acțiuni mecanice trec în stare de sol. La distanțe mici ( $h \approx 1/\kappa$ ) forțele electrostatice depășesc pe cele atractive și energia totală este pozitivă, deci între particule apare repulsie. Dacă particulele posedă energie cinetică necesară pentru depășirea barierei de energie  $E_{\max}$ , ele vor cădea în «groapa de potențial» primul minim al curbei globale  $E=f(h)$ . Deci la distanțe foarte mici ( $h < 1/\kappa$ ) forțele atractive iarăși le depășesc pe cele repulsive și ciocnirea dintre particule duce la coagulare.

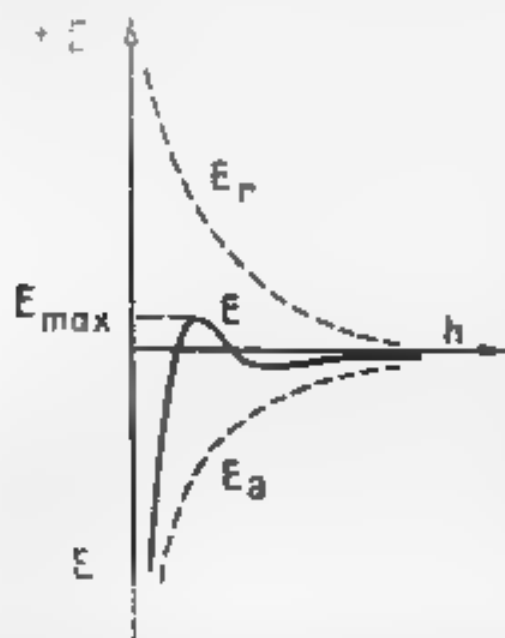


Fig. IV 44 Energia de interacțiune dintre două particule coloidale în funcție de distanță.  $E_r$  — energia de repulsie;  $E_a$  — energia de atracție;  $E$  — energia totală

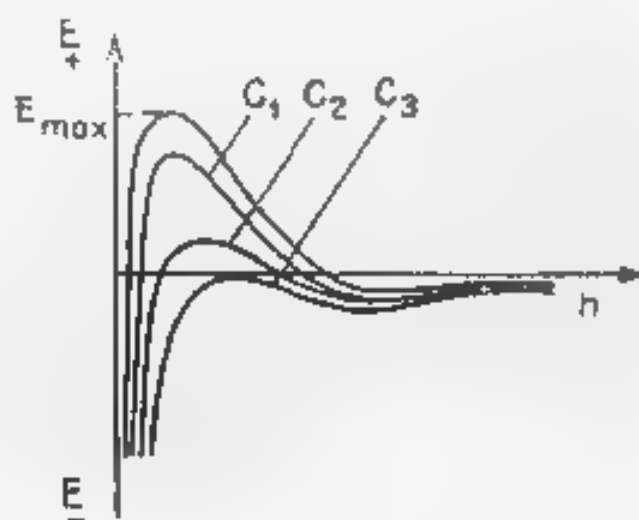


Fig. IV 45 Curbă energiei de interacțiune dintre două particule coloidale în funcție de concentrația electrolitului coagulant  $C < C_2 < C_3 = CCC$

În concepția actuală, conform teoriei DLVO, acțiunea electrolitului coagulant se interpretează în modul următor (figura IV 4): la creșterea concentrației electrolitului curba globală a energiei de interacțiune dintre particulele coloidale coboară și la o anumită concentrație  $C_3$  CCC se află sub abscisa, ceea ce înseamnă că nu mai există repulsie între particule și orice ciocnire este urmată de coagulare. Procesul coagularii cu electroliti se caracterizează prin 2 cazuri limită: 1) coagularea de neutralizare, 2) coagularea de concentrare. Coagularea de neutralizare se realizează pentru soluți caracterizate printr-o valoare mică a potențialului  $\phi$ . Sub acțiunea ionilor coagulanți determinanți de potențial sarcina particulelor se neutralizează, cauzând micșorarea forțelor de repulsie electrostatică.

Coagularea de concentrare se observă, de obicei, în cazul soluțiilor caracterizate printr-o valoare mare a potențialului  $\phi$  și se produce în urma «comprimării» stratului difuz (109). În cazul coagularii de concentrare conform teoriei DLVO, relația dintre concentrația critică de coagulare și sarcina ionului coagulant are forma

$$CCC = C \frac{\epsilon (RT)^3}{A^2 e^6 z^3} \quad (IV 191)$$

unde  $C$  — o constantă care depinde de simetria electrolitului,  $e$  — sarcina electronului,  $\epsilon$  — permitivitatea solului,  $RT$  — energia mișcării termice a unei particule,  $z$  — sarcina contraionului,  $A$  — constanta lui Hamaker. Relația (IV 191) constituie o argumentare teoretică a regulii valenței. În cazul coagularii de neutralizare teoria DLVO denotă micșorarea exponentului sarcinii  $z$  a contraionului din ecuația (IV 191) până la valoarea 2.

În cazul coagularii cu ioni mono-, bi- și trivalenți, dacă admitem valoarea unitară a CCC pentru ioni coagulanți monovalenți, conform ecuației (IV 191), obținem raportul

$$CCC(I) : CCC(II) : CCC(III) = 1 : \frac{1}{2^3} : \frac{1}{3^3} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} \approx 729 : 64 : 1 \quad (IV.192)$$

Compararea datelor experimentale cu relația (IV 192) redă o concordanță satisfăcătoare. Pentru solul  $As_2S_3$  conform cercetărilor efectuate de Seaton și colaboratorii pragurile de coagulare a cationilor mono-, bi- și trivalenți s-au găsit în următoarele raporturi: 350:11:1 și respectiv, 531:71:1. Divergența între datele obținute de diferite autori se explică prin nerespectarea condițiilor identice de obținere a solului și de determinare a pragurilor de coagulare.

În comparație cu relația (IV 191), concentrația critică de coagulare  $C$  — de sarcina ionului coagulant și nu depinde de natura solului. Astfel, de exemplu, a fost evidențiată o dependență a pragurilor de coagulare de dimensiunile și gradul de hidratare ale ionilor, redată prin următoarele serii hotrope (serii Hofmeister) pentru cationi și anioni monovalenți:

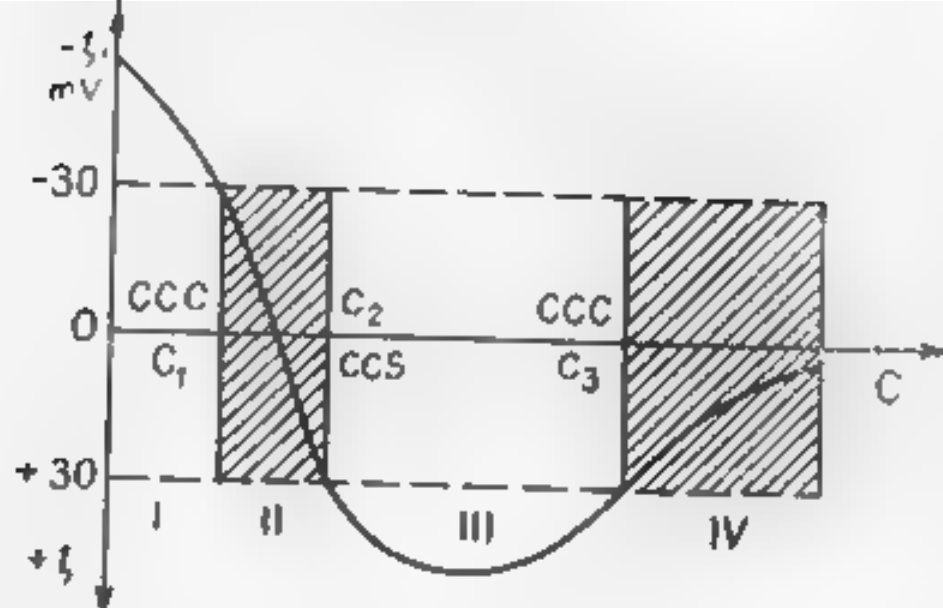


Fig. IV.46. Coagulare dublă



și



Capacitatea de coagulare la ioni de aceeași valență scade o dată cu gradul de hidratare și crește o dată cu volumul ionilor și capacitatea lor de adsorbție.

Coagularea cu ioni polivalenți ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) este însoțită de inversarea sarcinilor particulelor coloidale. La adăugarea ionilor polivalenți cu sarcina opusă particulelor coloidale, potențialul electrocinetic  $\xi$  se micșorează atingând la concentrația  $C_1$  a electrolitului valoarea critică  $\xi_{cr}$  (figura IV.46). În intervalul de concentrații  $C_1 - C_2$  cationii polivalenți coagulanți se adsorb pe suprafața particulei coloidale, neutralizând sarcina particulei ( $\xi = 0$ ). Adăugarea în continuare a cationilor polivalenți într-o cantitate supraechivalentă conduce la reîncărcarea particulei și la restabilirea unui nou strat dublu electric. Mărimile potențialului electrocinetic cuprinse între valorile  $-\xi_{cr}$  și  $+\xi_{cr}$  nu conferă repulsie între particulele coloidale și soluția coagulează, deci intervalul concentrațiilor  $C_1 - C_2$  ale electrolitului coagulant constituie domeniul de coagulare. În intervalul de concentrații  $C_2 - C_3$  ale electrolitului coagulant (domeniul de stabilizare) la majorarea concentrației electrolitului valoarea pozitivă a potențialului electrocinetic crește, conferind particulelor stabilitate agregativă. Ca urmare a creșterii energiei repulsive dintre particule, are loc procesul invers coagulării, numit peptizare. Concentrația  $C_2$  a cationilor polivalenți, la care soluția devine stabil prin inversarea sarcinii, se numește concentrație critică de stabilizare (CCS). Mărirea în continuare a concentrației electrolitului ( $C > C_3$ ) conduce la comprimarea SDE și micșorarea potențialului  $\xi$ , urmată de o coagulare de concentrare (domeniul de coagulare). Astfel, ca rezultat al acțiunii ionilor polivalenți sunt atestate două praguri

de coagulare și un prag de stabilizare, care corespund respectiv concen. ratilor  $C = CCC(I)$ ,  $C_2 = CCC(II)$  și  $C_3 = CCS$

Deseori, la introducerea rapidă în sol a contraionilor polivalenți are loc reîncărcarea particulelor și se observă numai al doilea domeniu de coagulare, iar al doilea prag de coagulare are o valoare cu mult mai mare decât cea prevăzută de regula valenței. Dintre consecința, fenomenul de alterare a zonelor de stabilizare și coagulare s-a numit inițial «serii neregulate de coagulare»

Coagularea cu ioni polivalenți hidroizabili denotă dependența pragurilor de coagulare de valorile pH-ului, temperaturii, concentrației, de modul de preparare și vârsta solului

Adăugarea compuşilor macromoleculari și a coloizilor de asociație solubi în apă, ca proteinele, săpunurile, amidonul și derivații săi, etc. la coloizi hidrofobi, de regulă, mărește stabilitatea acestora. Aștunca stabilizatoare constă în formarea pe suprafața particulelor a peliculelor protectoare de o elasticitate și vîscozitate ridicată, cât și în hidrilizarea suprafeței particulelor. Întrucît lungimea macromoleculei e de circa zece ori mai mare decât diametrul particulelor coloidale, acestea vor adera adsorbtiv la macromolecule formînd agregate în formă de lanțuri. Astfel ia naștere o rețea spațială care împiedică ciocnirea dintre particule. Capacitatea protectoare a polimerului se exprimă empiric prin indicele de protecție  $S$ , care reprezintă cantitatea de protector exprimată în grame necesară pentru stabilizarea unei unități de volum de soluție coloidală și se evaluează cu formula:

$$S = \frac{C_p V_p}{V} \text{ (g/l)} \quad (\text{IV.193})$$

unde:  $C_p$  - concentrația soluției substanței protectoare, g/l,  $V_p$  - volumul soluției substanței protectoare, l, necesar pentru stabilizarea volumului  $V$ , l, de sol

## Lucrarea 17

**Determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol hidrofob și stabilizarea lui cu substanțe macromoleculare**

**Scopul lucrării:** determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol de hidroxid feric cu contraioni mono-, bi- și trivalenti; verificarea concordanței datelor obținute cu regula Schulze-Hardy, stabilizarea solului de hidroxid feric cu gelatină și determinarea indicelui de protecție al gelatinei față de solul respectiv

Utilajul: materialele și reactivii (fotoelectrocolorimetru, reon, baie de apă, flacon eprubete, biurete și pipete gradate, soluție saturată de  $\text{FeCl}_3$ , soluții  $\text{KCl}$  (3 mol/l),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,05 mol/l),  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (0,005 mol/l), de gelatina (0,01–0,05 %).

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Procesul de coagulare poate fi studiat prin metoda vizuală, observând apariția turbidității în urma adăugării electrolitului coagulant, sau prin metoda turbidimetrică.

#### Metoda vizuală

În prealabil se prepara 400 ml sol de hidroxid feric prin reacția de fieroză (vezi lucrarea IV 11). Concentrația critică de coagulare se determină prin adăugarea la sol a următoarelor soluții  $\text{KCl}$  (3 mol/l),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,05 mol/l);  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (0,005 mol/l).

În 6 eprubete se toarnă, din biureta, conținut proporțiilor indicate în tabel volume diferite de electrolit coagulant, după care se completează cu apă distilată până la 5 ml. În fiecare eprubetă se adăuga cu pipeta câte 5 ml sol de hidroxid feric, se agită de câteva ori și se așază într-un stiv. După o oră, fiecare eprubetă se examinează pe un fond deschis și se notează cu semnul «+» existența coagularii evidente, iar cu semnul «-» absența coagularii. Eprubeta nr. 1 servește ca etalon de comparare pentru toate seriile de măsurări. Din datele obținute poate fi calculată mărimea aproximativă a CCC. Pentru a obține o valoare mai precisă a CCC se recomandă efectuarea seriei a doua de măsurări, astfel încât concentrațiile electrolitului coagulant să fie cuprinse între concentrația critică de coagulare aproximativă și cea precedentă (cea mai mare concentrație a electrolitului care nu a provocat coagularea).

Pentru obținerea rezultatelor și mai precise, se efectuează a treia serie de măsurări, conform tabelelor.

#### Prima serie

Numărul eprubetelor	1	2	3	4	5	6
Volumul soluției 3 mol/l $\text{KCl}$ , ml	0	1	2	3	4	5
Volumul apei, ml	5	4	3	2	1	0
Volumul soluției, ml	5	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	+	+	+

#### Seria a doua

Numărul eprubetelor	1	2	3	4	5	6
Volumul soluției 3 mol/l $\text{KCl}$ , ml	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
Volumul apei, ml	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2
Volumul soluției, ml	5	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	—	+	+

**Seria a treia**

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5
Volumul soluției 3 mol/l KCl, ml	2,6	2,65	2,7	2,75	2,8
Volumul apei, ml	2,4	2,35	2,3	2,25	2,2
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—			+	+

Concentrația critică de coagulare se calculează în baza măsurărilor seriei a treia cu formula

$$CCC = \frac{CV_{e1}}{V_{sol}} \quad (IV 194)$$

unde  $C$  — concentrația soluției de electrolit,  $V_{e1}$  — volumul soluției de electrolit;  $V_{sol}$  — volumul solului

De exemplu, în seria a treia de măsurări, coagularea a avut loc între valorile 2,7 ml și 2,75 ml ale electrolitului coagulant, de aceea  $V_{e1}$  se va considera media aritmetică a acestor valori

Pentru calcularea CCC, trebuie să se pună seamă și la cumpărarea soluției sării, astfel:

$$CCC = \frac{3,272}{10} = 0,810 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

Pentru electrolitii coagulanți  $K_2SO_4$  și  $K_3[Fe(CN)_6]$  se efectuează de asemenea 3 serii de măsurări și se evaluează concentrațiile critice de coagulare. Apoi se determină raportul concentrațiilor critice de coagulare cu  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  și se verifică regula Schulze-Hardy. Se trag concluzii.

Pentru a studia acțiunea protectoare a gelatinei asupra solului de hidroxid de fier, în prealabil se prepară 100 ml soluție 0,05% gelatină. După umplerea gelatinei în apa distilată timp de 20-30 min, amestecul se încălzește pe baie de apă la temperatură de 50°C, până la dizolvarea completă a gelatinei.

În 10 eprubete se toarnă, conform tabelului, câte 5 ml soluție cloridului de hidroxid de fier, soluție 0,05% gelatină, un volum de soluție  $K_2SO_4$  (0,05 mol/l), care corespunde concentrației critice de coagulare și apă distilată astfel încât volumul total al soluției în fiecare eprubetă să fie egal cu 10 ml. Soluția de electrolit se adaugă peste 15 min după introducerea gelatinei în sol.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul soluției de gelatină, ml										
Volumul apei, ml (Se completează cu apă distilată până la 10 ml ținând cont de volumul solului, soluției de gelatină și de electrolit)										
Volumul soluției $K_2SO_4$										



Peste 3—5 min se notează cu semnul «+» existența coagulării și cu semnul «-» absența acesteia. Cu formula (IV 193) se calculează masele de protecție  $S$ , g/l, al gelatinei față de solul hidroxidului feric, utilizând volumul minim al soluției de gelatină  $V_p$ , care împiedică coagularea solului.

### Metoda fotoelectrocolorimetrică

Deoarece în urma coagulării dimensiunile particulelor dispersoidului se măresc, procesul este însoțit de intensificarea difuziei de lumină și deci de majorarea densității optice  $D$  și a turbidității.

Ținând cont de faptul că solul hidroxidului feric este colorat și absoarbe lumina, măsurările optice se efectuează utilizând filtrul de lumină roșu cu lungimea de undă a luminii incidente  $\lambda = 620 - 625$  nm.

Pentru determinarea CCC a solului de hidroxid feric cu electroliți coagulanți  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , în 10 eprubete se introduc câte 5 ml sol de hidroxid feric, apă și electrolit în proporțiile pe care le veți indica în tabel, astfel încât volumul total al soluției să fie egal cu 10 ml.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul apei, ml										
Volumul electrolitului, ml										

Electrolitul coagulant se adaugă cu 2 min înaintea măsurărilor fotocolorimetrice. Se măsoară densitatea optică (metodica măsurării vezi în lucrarea I, cap. II.2) și cu formula

$$\tau = \frac{2,3 D}{l}$$

se evaluează turbiditatea.

Datele se introduc într-un tabel de forma

Volumul electrolitului coagulant, ml	KCl		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	
	$D$	$\tau$ , cm <sup>-1</sup>	$D$	$\tau$ , cm <sup>-1</sup>	$D$	$\tau$ , cm <sup>-1</sup>

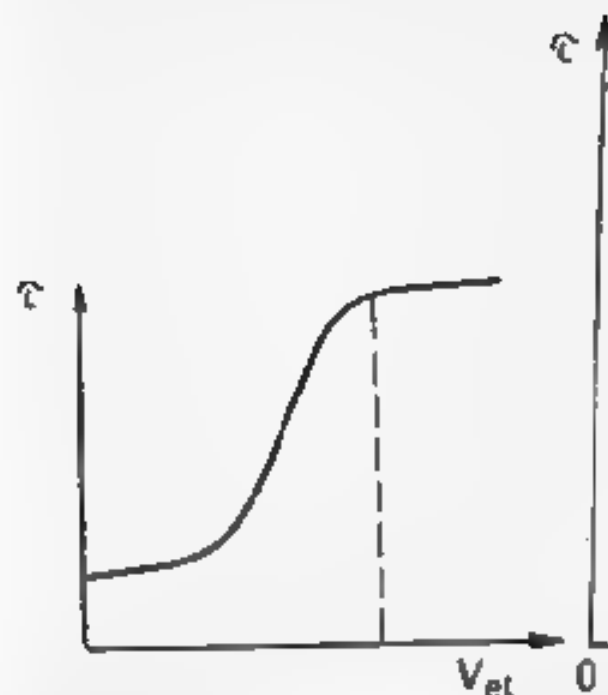


Fig. IV 47. Variația turbidității cu volumul electrolitului coagulant

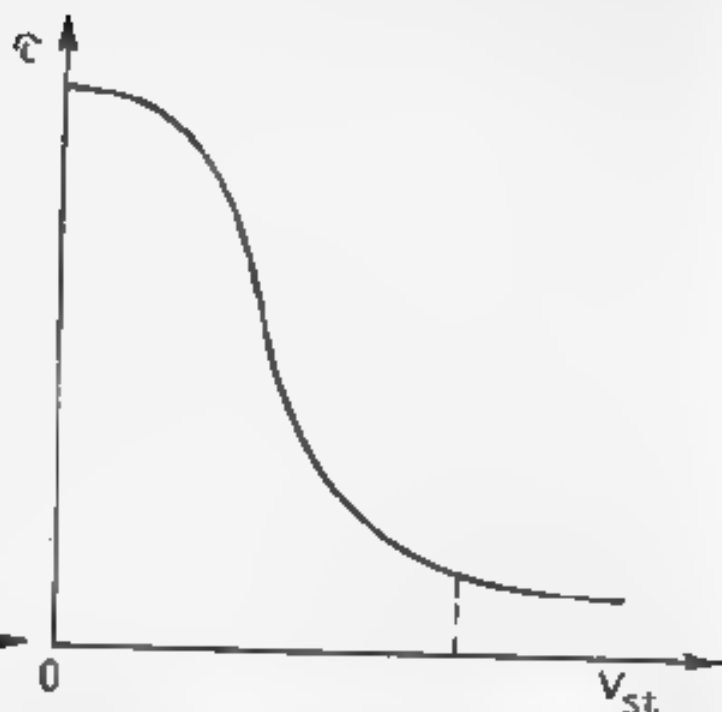


Fig. IV 48. Variația turbidității cu volumul soluției așabizate

Apoi se trasează curba variației  $\tau$  a turbidității o dată cu volumul sau concentrația electrolitului (figura IV 47).

Din graficele obținute se determină volumul minim al electrolitului  $V_{et}$ , la care turbiditatea atinge valoarea maximă și cu formula (IV 194) se evaluează concentrația critică de coagulare CCC pentru fiecare electrolit coagulant. Considerând pragul de coagulare cu  $K_3[Fe(CN)_6]$  egal cu unitatea, se calculează raportul concentrațiilor critice de coagulare cu  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , comparând cu cel obținut teoretic (vezi ecuația IV 192)).

Pentru a studia acțiunea protecție a gelatinei asupra solului de hidroxid eric, prin metoda fotoelectrocolorimetrică se prepară aceeași serie de soluții ca în cazul aplicării metodei vizuale, respectând indicațiile recomandate. În 10 eprubete se toarnă, conform indicațiilor din tabel, câte 5 ml soluție coloidală de hidroxid eric, soluție 0,5% gelatină începând de la 0,5 ml și mărină treptat volumul cu 0,25 sau 0,5 ml (conform experienței preventive), un volum de electrolit care corespunde CCC determinate prin metoda foto-colorimetrică în aceleași condiții (aceeași diluție a solului inițial) și apă distilată, astfel încât volumul total al soluției în fiecare eprubetă să fie egal cu 10 ml. Electrolitul se adaugă peste 15 min după introducerea gelatinei în sol. Densitatea optică a soluțiilor obținute se măsoară la 2 min după adăugarea electrolitului coagulant, apoi cu formula

$$\tau = \frac{2,3 D}{l}$$

se determină turbiditatea. Valorile  $D$  și  $\tau$  se introduc într-un tabel de forma:

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul soluției de gelatină, ml										
Volumul apei, ml	Se completează cu apă distilată până la 10 ml, ținând cont de volumul solului, soluției de gelatină și de electrolit									
Volumul soluției de $K_2SO_4$ care corespunde CCC, ml										
$D$										
$\tau$ , $cm^{-1}$										

Se trasează curba variației turbidității cu volumul soluției de gelatină (figura IV 48)

Din grafic se determină volumul minim  $V_f$  al soluției de gelatină pentru care soluția coloidală nu coagulează și cu formula (IV 193) se determină indicii de protecție ai gelatinei față de solul de hidroxid feric

## Lucrarea 18

### Studierea fenomenului coagulării duble (serii neregulate de coagulare) prin metoda fotoelectrocolorimetrică

Scopul lucrării: determinarea regiunilor de coagulare și de stabilizare ale solului de iodură de argint la adăugarea electrolitului coagulant, care conține cation polivalent

Utilajul, materialele și reactivii: fotoelectrocolorimetru, flacoane, eprubete, biurete și pipete gradate, soluții:  $AgNO_3$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l),  $KI$  ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol/l),  $Al(NO_3)_3$  ( $2,1 \times 10^{-5}$  mol/l;  $2,1 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $2,1 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mol/l) sau  $Al_2(SO_4)_3$  ( $1,05 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $1,05 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $1,05 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $1,05 \times 10^{-2}$  mol/l)

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

În 20 eprubete se introduce, în proporție și ordine indicată în tabel, soluție de  $Al(NO_3)_3$  sau  $Al_2(SO_4)_3$  cu concentrația indicată, apă distilată, 10 ml soluție  $AgNO_3$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) și 10 ml

soluție KI ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Soluțiile se agită bine și, folosind filtrul de lumină albastru se măsoară densitatea optică peste 10 min după adăugarea soluției de KI. Cu formula

$$\tau = \frac{2,3 D}{l}$$

se evaluează turbiditatea. Datele se introduc în tabel:

Nr. exper. betei	Volumul soluției de A ( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> , ml	Concentrația în masa a solu- ției de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , mol/l	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , ml	Volumul soluției de $\text{AgNO}_3$ , ml	Volumul soluției de KI, ml	Concentra- ția soluției de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ în sol mol/l	$\lg C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$	D	$\tau$ , cm
1	0,0	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1,0	10	10	0,0			
2	0,4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,6	10	10	$4 \cdot 10^{-7}$			
3	0,6	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,4	10	10	$6 \cdot 10^{-7}$			
4	0,8	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-7}$			
5	0,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9	10	10	$1 \cdot 10^{-6}$			
6	0,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-6}$			
7	0,3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-6}$			
8	0,5	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-6}$			
9	0,8	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-6}$			
10	1,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,0	10	10	$1 \cdot 10^{-5}$			
11	0,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-5}$			
12	0,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-5}$			
13	0,5	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-5}$			
14	0,8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-5}$			
15	1,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	10	10	$1 \cdot 10^{-4}$			
16	0,2	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-4}$			
17	0,3	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-4}$			
18	0,5	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-4}$			
19	0,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-4}$			
20	1,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,0	10	10	$1 \cdot 10^{-3}$			

Datele obținute se exprimă sub forma unei curbe a relației dintre densitatea optică și logaritmul concentrației electrolitului coagulant (figura IV.49)

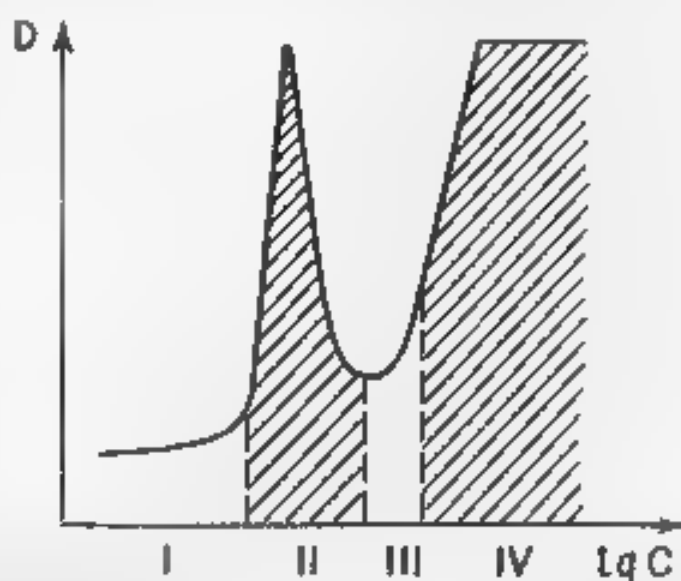


Fig. IV.49 Determinarea domeniilor de coagulare și stabilizare prin măsurarea densității optice

În domeniul I al figurai IV 49 solul este stabil și densitatea opacă are o valoare mică. La creșterea concentrației  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  peste concentrația critică de coagulare CCC (domeniul I) are loc coagularea (domeniul II), la creșterea ulterioară a concentrației electrolitului coagularea, domeniu II de coagulare este înlocuit de domeniul III de stabilizare care, la rândul său, la concentrații mult mai mari de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  se transforma într-un domeniu nou de coagulare (IV).

Inversarea sarcinii particulelor coloidale negative ale solului de  $\text{AgI}$  cu săruri de aluminiu la un  $\text{pH} < 4,5$  se datorește adsorbției ionilor  $\text{Al}^{3+}$ , iar la un  $\text{pH} > 5$  ionilor hidrolizați cu structura  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  și altor specii ionice obținute în urma hidrolizei  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  la  $\text{pH}$  uri mari.

Din graficul obținut se determină 2 concentrații critice de coagulare CCC (I) și CCC (II) — și o concentrație critică de stabilizare CCS. Se trag concluzii.

## Capitolul IV.9

### SISTEME MICROETEROGENE

Emulsile și spumele aparțin sistemelor coloidale cu dispersie inferioară ( $D = 10^5 - 10^7 \text{ m}^{-1}$ ) și sunt cunoscute sub denumirea de sisteme microeterogene (sau pseudocoloizi), iar cele tipice coloidale sub denumirea de ultramicroeterogene.

#### IV.9.1. Emulsii

Emulsile sunt sisteme microeterogene constituite din două lichide nemiscibile sau slab miscibile, dintre care unul — faza dispersă — este dispersat sub formă de picături fine în altul — mediul de dispersie —, care reprezintă faza continuă.

Conform polarității fazei disperse și a mediului de dispersie, emulsile se clasifică în: directe de tipul ulei în apă (U/A) și indirecte de tipul apă în ulei (A/U).

Stabilirea tipului emulsiei se poate efectua prin diferite metode. Astfel tipul direct de emulsie (U/A) posedă o conductibilitate electrică mai mare decât tipul indirect (A/U), mediul dispers polar fiind mai conductibil decât cel nepolar. Aplicarea coloranților selectivi solubili în faza dispersă sau în mediul de dispersie și examinarea emulsiei la microscop, de asemenea, ne permit să distingem tipul emulsiei. Metoda amestecării este un procedeu de identificare a

putu emulsiei care se reduce la apropierea pe o lamela un răsco-  
pica a unei picături de emulsie cu o picătură de apă conopirea  
picăturilor va avea loc în cazul emulsiei directe (U A), pentru care  
mediul de dispersie este polar.

Emulsii concentrate (faza dispersă conține de la 74% în volu-  
mul total al sistemului) și gelatinoase în emulsii diluate faza disper-  
sa o apă nu mai mult de 0,1% din volumul total. Aceste emulsii  
au proprietăți comune cu solurile coloidale întinse, dar ambele parti-  
culilor sferice a fazei dispersate fiind de dimensiune comparabilă emul-  
siei diluate se pot obține spontan în absența unui agent de emul-  
sionare și sunt suficient de stabile în prezența unui electrolit.

În cazul emulsiei concentrate faza dispersă constituie  $\approx 74\%$  în volu-  
mul total al sistemului. În cazul unui sistem concentrat monodis-  
persat, aranjamentul cel mai compact al picăturilor fazei dispersate are  
loc atunci când fiecare picătură este înconjurată de alte 12. Atunci  
când valoarea fracției de volum a fazei dispersate este mai mare de  
74% și poate atinge 90-97%, se obțin emulsii gelatinoase. În acest  
caz și atunci când fazei dispersate se deformează reciproc transforman-  
duse în poliedre, separarea prin pelicule subțiri ale mediului de  
dispersie se formează astfel o structură celulară de „lagire” care  
pozează proprietăți mecanice similare cu ale gelurilor.

Emulsii concentrate și gelatinoase sunt stabile numai în pre-  
zența emulsionantului.

Emulsii se obțin prin dispersarea mecanică a unui lichid în  
altul în dispozitive numite omogenizatoare sau prin utilizarea ultra-  
sunetului. Pentru a măsura energia interfacială în sistem se adau-  
ga al treilea component stabilizant — emulsionant. Natura emul-  
sionantului determină nu numai stabilitatea, ci și tipul emulsiei.  
În calitate de emulsionanti se pot utiliza săpunurile și alți agenți  
activi de suprafață ca substanțele macromoleculare polimerice cu  
grad înalt de dispersie.

De regulă emulsionantii care se dizolvă mai bine în mediul po-  
lar față de cel nepolar stabilizează emulsii directe (U A) și in-  
vers. Aranjarea moleculelor substanțelor tensioactive pe suprafața  
particulelor fazei dispersate cauzează micșorarea tensiunii superficia-  
le interfaciale și este redată în figura IV.50.

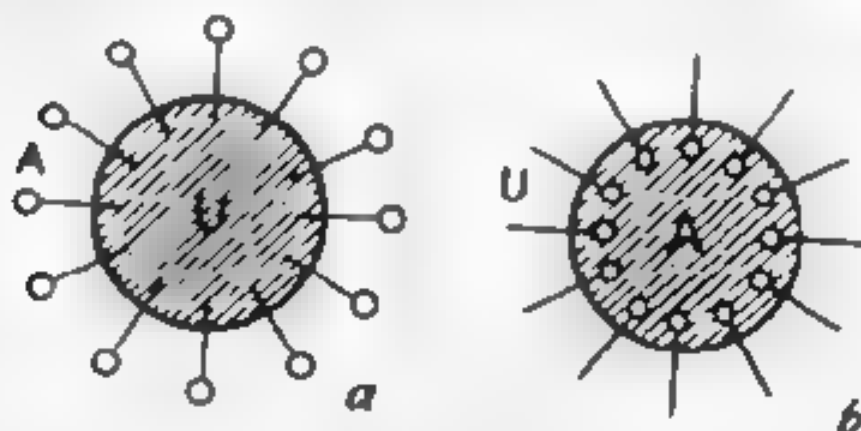


Fig. IV.50 Schema emulsiilor stabilizate de tip U A (a) și A U (b)

Evident, tendința de a forma particule disperse sferice o va avea orice lichid în care emulsionantul este mai puțin solubil și, consecutiv, are o tensiune superficială mai mare.

Moleculele bipolare (amfibile) ale emulsionantului în dependența de contribuția părții hidrofile și celei hidrofobe (polare) conferă balanței hidrofile-apolare (BHL) a moleculei pot stabili atât emulsii directe cât și cele indirecte. Emulsionanții emulsiilor directe (I-A) se caracterizează cu o hidrofilie mai pronunțată. Creșterea lungimii catenei de hidrocarbură mărește lipofilia (hidrofobia) moleculei în tensiunile superficiale și în funcție de raportul dintre moleculele emulsionante ei vor stabili emulsii inverse (A-I). Astfel, emulsionanții hidrofilii care au o afinitate mai mare față de mediul polar vor stabili emulsii directe (I-A) și invers, emulsionanții hidrofobi cu afinitate mai mare față de mediul nepolar vor stabili emulsii inverse (A-I). Atunci când în molecula dăta predomină contribuția hidrofilă (sau hidrofobă) substanța se va dizolva preferențial respectiv în mediul polar (sau nepolar) și nu se va acumula la granița interfațială.

În cazul emulsionantilor solizi particulele de pulbere hidrofilă sau hidrofobă se repartizează pe suprafața picăturilor lichide disperse și ca urmare lichidul care umplează mai bine pulbera devine mediu de dispersie (fig. IV.51).

Stabilitatea emulsiilor este determinată de mai mulți factori. În cazul emulsiilor directe (I-A), adsorbția substanțelor tensioactive ionogene la interfața celor două lichide conduce la formarea stratului dublu electric și stabilitatea emulsiei este determinată de factorii electrostatici. Înodată hidratarea suprafeței picăturilor prin intermediul grupărilor polare ale emulsionantului conduce la stabilizarea emulsiei prin factorul de solvatare care creează și o presiune de despuiare la interfața lichid-lichid. Stabilitatea emulsiilor concentrate și gelatinoase de ambele tipuri este determinată de a doua protecție a filmului superficial cu proprietăți viscoelastice și rezistență mecanică (factorul structural mecanic de stabilizare este abordat în lucrările lui Rehbinder și Derjaguin).

Emulsii indirecte sunt stabilizate de factorul entropic care se manifestă prin adsorbția la interfața lichid-lichid a substanțelor tensioactive cu catene lungi ce exercită o mișcare microbrowniană.

Existența factorilor de stabilizare face cunoscută dintre picăturile lichide disperse coexistența și împiedică coagularea (coalescen-

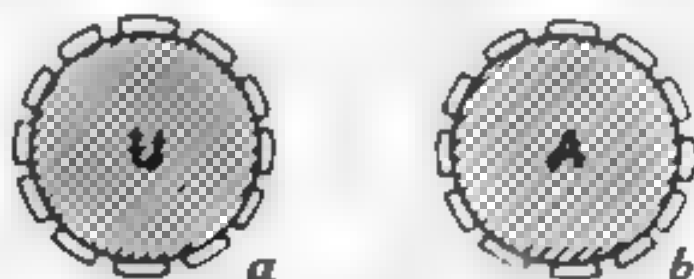


Fig. IV.51. Schema emulsiilor stabilizate cu emulsionanți solizi hidrofilii (a) și hidrofobi (b).

ti) lor. Coalescerea este un fenomen de conturare a particulelor mai sterice in particule mai mari, de asemenea sterice, si in final conduce la spargerea emulsiei, adica la separarea in adeli.

In emulsii de diferite densitati fazei disperse este mai mica decat densitatea mediului. Astfel, in urma alipirii (flocularii) picaturilor fazei disperse se rupe la suprafaa fenomen numit crenare. Proxysup este fenomenul care preceda procesul de coalescerea. In unele particule fazei disperse sunt separate intre ele prin pelicule si crenarea provoaca fenomenul de coalescerea.

Viteza procesului de coalescerea este o marime care depinde de stabilitatea emulsiei. De fapt, in procesul de emulsificare se formeaza ambele tipuri de emulsii, una se obtine final emulsiei pentru care viteza de coalescerea este mai mica.

Un fenomen specific emulsiei este inversarea fazelor prin actiunea emulsionantilor sau prin metode mecanice (agitare centrifugare). Astfel, daca la o emulsie directa (U/V) stabilizata cu olectol de sodiu si vor adauga cateva picaturi si apa dintr-o floara de calciu, olectolul de calciu format va cauza inversarea fazelor, stabilizand emulsia inversa (V/U). In prezenta emulsionantilor sau olectolului de calciu viteza de coalescerea a emulsiei directe catre particule fazei disperse se contopesc, de unde se si formeaza pelicule care incorporeaza picaturile mici de dispersie ad emulsiei mari, il transformand intr-o dispersie.

Atat inversarea emulsionarea cat si desinulsionarea (spargerea) emulsiei sunt determinate de catre raportul dintre vitezele de coalescerea ale emulsiei directe si inverse, spargerea emulsiei avand loc atunci cand ambele viteze de coalescerea sunt mari.

Emulsile au o utilizare larga in tehnica industria alimentara, textila, cosmetica, farmaceutica etc.

Spargerea emulsiei se face prin diferite metode: coagularea cu electroliti in cazul emulsiei directe (U/V), agitatarea, sedimentarea centrifugala, precipitarea electroforetica, trecerea emulsiei prin filtre care se umecteaza cu mediul de dispersie, adaugarea substantelor chimice variata pH-ului care cauzeaza denaturarea sau desorbtiia emulsionantului, marind viteza de coalescerea.

#### IV.9.2. Spume

Spumele reprezinta sisteme disperse concentrate de gaze in lichide. Ele se formeaza, in fond, prin dispersia in urma agitatarea sau barbotarii gazului in lichide in prezenta substantelor tensioactive, denumite spumanti. Initial se formeaza sisteme corpusculare, in care bulele de gaz sterice sunt dispersate in mediul de dispersie.



lichid. Astfel de sisteme se numesc de obicei emulsii gazoase. Treptat datorită densității mici a fazii disperse bulele gazoase care urmau să apară se ridică, așezându-se în straturi și de obicei se reciproc și dau naștere unor structuri coerente pe edrice compuse dintr-o rețea de pelicule lăunde în ochiurile cărora se găsesc gazele. Aceasta spumă se mai numește statică spre deosebire de cea dinamică care se coagulează în oarecare ordine și gazele se lăund, când bulele de gaz sparte se înlocuiesc mereu cu cele noi.

Spuma reprezintă substanțe tensioactive macromoleculare colorate sau macromoleculare care alinați acizi grași, fenoli, eteri, săruri de procionali și alte substanțe macromoleculare solubile în apă.

Structurile spumei depinde de natură și concentrația spumei în lichid, de vâscozitatea mediului în care este dispersat și de temperatură. Apăsarea spumizatoare a spumantului se reduce la înălsorirea tensiunii inter-fazice și formarea peliculelor protectoare.

Deoarece spumele se coagulează în țări cu urinare a drenajului (surguri) lichidului din interiorul peliculelor, stabilitatea spumelor este de natură elastică iar rolul spumantului în mare măsură este de a reduce drenajul lichidului.

Structura spumelor polimerice este determinată de legile geometrice ale lui Plateau care se bazează pe principii energetice care merg la conservarea energiei lui Plateau. Trei pelicule de spumă naște schorțurile lui Plateau se alinați pe o înălțime formată de trei cile siguri egale de  $120^\circ$  (figura IV 52) iar în interiorul se alinați pe o înălțime se pot întâlni numai patru moduri sub unghiuri egale de  $109,47^\circ$ . În baza acestor legi cea mai probabilă structură a cilelor spumelor statice reprezintă polidre ca au forma dozei de carton pentagonal. Suprafața peliculelor în cazul dat nu este curbată și spuma posedă o stabilitate maximă.

Datorită suprafeții concave în regiunea x unde se întâlnesc peliculele lichidare acționează o presiune capilară negativă pe când în regiunea y cu suprafața plană presiunea capilară este nulă (figura IV 52). Astfel sub influența diferenței presiunii hidrostatice a lichidului în regiunile y și x egală cu presiunea capilară  $p_c$  ( $p = p_0 = p_c$ ) lichidul se scurge din regiunea y în regiunea x cauzând sălțarea peliculelor. Utilizarea ca spumant a săpunurilor

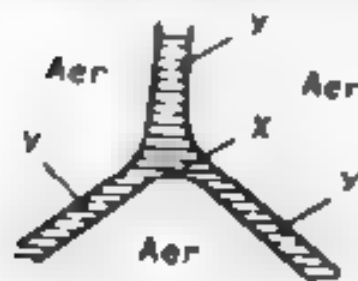


Fig. IV 52 Bordurile lui Plateau

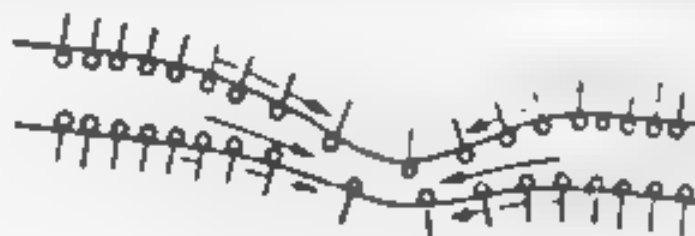


Fig. IV 53 Schema elasticității și curgerii suprafeței

sus stăntilor macromoleculare care au capacitatea de a forma pelicule protectoare gelatinoase împiedică drenajul lichidului marind stabilitatea spumei. Aranjarea orientată a moleculelor spumantului în peliculele protectoare cauzează la mărirea vizuală a peliculei în interiorul peliculei. Acest efect se intensifică o dată cu subțierea peliculei, justificând stabilitatea mai mare a peliculelor foarte subțiri.

Conform teoriei lui Derjaguin, subțierea peliculelor este împiedicată de presiunea de despărțire care este cauzată în special de repulsia electrostatică dintre ambele părți ale peliculei încărcate cu aceeași sarcină.

Subțierea peliculelor este cauzată și de procesul de schimb termic în urma cărui lichidul din regiunea  $y$  se evaporă și se condensează în regiunea  $x$  (fig. IV.52).

Distrugerea spumei mai poate fi cauzată de difuzia gazelor prin peliculele lichide din bulele mici cu exces de presiune capilară față de cele mari. Astfel bulele mici se micșorează, iar cele mari cresc contribuind la spargerea spumei.

Efectul presiunii capilare și drenajului lichidului prin muchiile (efectul Plateau-Gibbs) se opune elasticității superficiale (efectul Gibbs) și scurgerea superficială care implică transportul lichidului spre locul deformării locale (efectul Marangoni). Acest trei efecte (drenajul lichidului, efectul Gibbs, efectul Marangoni) care determină stabilitatea spumelor și sunt într-o interdependență se examinează împreună, iar acțiunea lor în concepția actuală poartă denumirea de efect Plateau-Marangoni-Gibbs (PMG).

Efectul Gibbs interpretează stabilitatea spumei din punctul de vedere al elasticității superficiale. La extinderea spumei concentrația substanței tensioactive scade, cauzând mărirea tensiunii superficiale, mărind astfel elasticitatea peliculei (fig. IV.53). Tensiunea superficială se manifestă ca o energie liberă care acționează în direcția redresării suprafeței și se opune forțelor de deformare.

Efectul Marangoni este de asemenea legat de variația tensiunii superficiale la extinderea peliculelor, urmata de micșorarea locală a concentrației spumantului și apariția presiunii barometrice care cauzează cîrgera fibrului și concomitent a straturilor adiacente de lichid contribuind la reumplerea cu spumant a porilor subțirați în urma deformării (figura IV.54).

Efectul Gibbs legat de dereglarea echilibrului de adsorbție în urma extinderii (deformării) peliculei este efectul Marangoni acționând numai atunci când straturile de adsorbție nu sunt saturate la limita și concentrațiile de spumantului nu sunt foarte mari. La concentrații foarte mari de spumant variația locală a concentrației substanței tensioactive provocată de extinderea peliculei produce și efectul Marangoni dispar imediat în urma micșorării concentrației moleculelor de spumant din interiorul peliculei la suprafață.

Proprietățile principale ale spumelor sunt dispersivitatea, sta-

bilitatea, presiunea capilară negativă în canalele Plateau-Coxs, coeficientul de multiplicitate exprimat prin raportul dintre volumul spumei și volumul soluției consumate pentru formarea acesteia.

Stabilitatea spumei se caracterizează prin timpul de menținere a unei bule, a unei pelicule sau a unui volum de spumă.

Spumele se folosesc pe scară largă în industria alimentară, farmaceutică în tehnică la separarea mineralelor utile prin procesul de flotație, la stingerea incendiilor etc.

Problema spargerii spumelor nedorite în procesele de fabricare a săpunului, zahărului etc. se rezolvă prin adăugarea unor substanțe tensioactive (spărgători), care se adsorb la interfața lichid-gaz și micșorează proprietățile elastice ale peliculei protectoare.

## ***Lucrarea 19***

### **Prepararea și inversarea emulsiilor**

**Scopul lucrării:** obținerea emulsiei de benzen în apă, inversarea ei, identificarea tipului de emulsie.

**Utilajul, materialele și reactivii:** microscop cu instalație de iluminare, lamele microscopice, eprubete, benzen, sudan(III), albastru de metilen, soluție 3% oleat de sodiu, soluție 2% clorură de calciu.

Oleatul de sodiu este ușor solubil în apă și slab solubil în lichidele nepolare, de aceea provoacă emulsionarea benzenului în apă și obținerea emulsiei directe de tipul U/A. Pentru emulsii inverse de tipul A/U ca emulsionanți pot servi săpunurile de calciu, magneziu, zinc etc. care sunt greu solubile în apă și ușor solubile în mediul nepolar. Astfel, adăugarea soluției de clorură de calciu în emulsia de benzen în apă datorită formării oleatului de calciu provoacă inversarea ei în emulsie inversă de apă în benzen. Introducând în emulsie colorantul sudan(III), solubil în benzen, sau albastru de metilen, solubil în apă, și examinând emulsia la microscop, sau utilizând metoda amestecării, este ușor a determina tipul emulsiei.

### ***Modul de lucru și interpretarea datelor***

Într-o eprubetă se toarnă 2—3 ml de benzen colorat cu sudan(III), după care se adaugă același volum de apă, se astupă eprubeta cu dop de plută și se agită energic. Emulsia obținută este nestabilă și cu timpul se stratifică. Pe urmă în aceeași eprubetă se adaugă 2—3 ml soluție 3% oleat de sodiu sau alt emulsionant hidrofil indicat de profesor și eprubeta iarăși se agită. Se va obține o emulsie directă de benzen în apă. Examinând la microscop o picătură de emulsie așezată pe o lamelă microscopică, se determi-

na ce s-a colorat — picăturile sau mediul de dispersie (faza continuă).

Identificarea se face și prin metoda arăstecării. În acest scop, pe o lamelă microscopică se pune o picătură de emulsie și o picătură de apă. Înclinând lamela, picăturile se aduc în atingere. Contopirea lor este un indiciu că apa este mediul de dispersie al emulsiei examinate.

Se toarna apoi în aceeași eprubetă 2—3 ml. soluție 2% clorură de calciu și 2—3 ml benzen și eprubeta iarăși se agită. Se examinează la microscop o picătură din emulsia obținută, pentru a demonstra inversarea emulsiei inițiale. În cazul dat, mediul de dispersie al emulsiei va fi colorat în roșu, ceea ce demonstrează obținerea emulsiei indirecte de apă în benzen. Se pune apoi o picătură de emulsie obținută pe o lamelă microscopică. Alături se pune o picătură de benzen. Contopirea picăturilor denotă că mediul de dispersie al emulsiei respective este benzenul.

Dacă vom folosi ca colorant albastrul de metilen, vom ține cont de faptul că el este solubil în apă.

Înăginiile microscopice ale emulsiei de apă în benzen și de benzen în apă se vor reprezenta hașurând regunța fazei nepolare. Se va reda schema repartiției moleculelor de emulsionant pe suprafața picăturilor emulsiei directe și inverse, reprezentând molecula de oleat de sodiu printr-un cerculeț și o linie (O—), iar cea de oleat de calciu printr-un cerculeț și două linii (O<). Se trag concluziile respective.

## *Lucrarea 20*

### **Obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice**

Scopul lucrării. obținerea emulsiilor concentrate de gaz lampant (sau alt lichid nepolar) în apă și de apă în gaz lampant; determinarea fracției de volum a fazei disperse și a tipului de emulsie.

Utilajul, materialele și reactivii. agitator cu motor, reostat, microscop cu instalație de iluminare, lamele microscopice, stativ, cilindru cu capacitatea de 100 ml biuretă, pipete, sudan III sau albastru de metilen, gaz lampant, soluție 10% oleat de sodiu, soluție 2 n de NaCl, apă distilată.

#### **Modul de lucru și interpretarea datelor**

În cilindru se introduce 1 ml soluție 10% oleat de sodiu. În mijlocul cilindrului se instalează agitatorul cu motor. Agitatorul este confecționat dintr-un tub metalic, pe care sunt fixate fibre rigide. Motorul se cagă la sursa de curent prin reostat, cu ajutorul căruia se reglează viteza de rotație a agitatorului. Apoi din

biureta se adaugă un volum determinat  $V_{\max}$  de gaz lampant. În prealabil se determina volumul maxim de gaz lampant  $V_{\max}$ , care se emulsionează în volumul inițial de emulsionant, fără a forma un strat subțire nemiscibil la suprafața emulsiei.

După ce s-a adăugat tot gazul lampant ( $V_{\max}$ ), emulsia se mai agită timp de 3 min. Se obține o emulsie relativ stabilă de tip C/A. Cunoscând volumul maxim de gaz lampant emulsionat  $V_{\max}$  și volumul soluției de emulsionant  $V_e$ , se determină fracția de volum a fazei disperse:

$$\omega = \frac{V_{\max}}{V_{\max} + V_e} \cdot 100(\%) \quad (\text{IV.195})$$

Utilizând metoda colorării (vezi lucrarea IV.19), se va determina tipul emulsiei.

Emulsia inversă de tipul A/U se poate obține în prezența oleatului de sodiu și a unei sari, care micșorează solubilitatea emulsionantului în apă. Pentru aceasta în cilindru se toarnă 1 ml soluție 10% oleat de sodiu, un volum determinat în prealabil de gaz lampant și de soluție 2n NaCl. Apoi în cilindru se introduce agitatorul și se efectuează agitărea timp de 15 min. Se obține emulsie concentrată de apă în gaz lampant. Prin metoda colorării se determină tipul emulsiei. Se trag concluzii.

Instalația utilizată pentru obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice este simplă și poate fi construită în orice laborator. Gradul de dispersie al emulsiei crește la majorarea vitezei de rotație a agitatorului. În modul următor se pot obține emulsii cu grad înalt de dispersie și cu concentrație mare.

## **Lucrarea 21**

### **Prepararea spumei și studierea stabilității ei**

Scopul lucrării: prepararea spumei; studierea stabilității și cineticii de distrugere în funcție de concentrația spumantului.

Utilajul, materialele și reactivii: cronometru, 3 cilindri gradati cu dopuri rodate și capacitatea de 250 ml, baloane cu capacitatea de 50 ml, 2 pipete de 25 ml, soluție de AAS, apă distilată.

#### **Modul de lucru și interpretarea datelor**

În 3 cilindri cu dopuri rodate se toarnă câte 50 ml soluție de oleat de sodiu (sau alt AAS recomandat de profesor) cu concentrațiile C, C/2, C/4. Soluțiile se agită energic timp de 30 s, se așază pe masa de laborator și se notează volumul inițial al spumei  $V_{\max}$ . Utilizând cronometrul, se studiază cinetica distrugerii spumei, notându-se volumul spumei la fiecare 30 s. După 4–5 citiri, interva-

lele de timp se măresc (60 s), întrucât viteza de distrugere a spumei se micșorează în timp. Măsurările se termină când toată spuma a dispărut, notându-se pentru fiecare concentrație de spumant timpul de existență a spumei (timpul în care spuma se distruge definitiv), care și este indice de stabilitate al spumei. Experiența se repetă. Apoi din soluțiile inițiale se prepară, prin diluare, soluții de oleat de sodiu cu concentrațiile  $C/8$ ;  $C/16$ ,  $C/32$ , se toarnă în cilindri câte 50 ml soluție și se agită intens 30 s. Se măsoară volumul inițial  $V_{\max}$  al spumelor, apoi variația volumului în timp, efectuând iarăși primele citiri peste 30 s, apoi următoarele, din minut în minut până la distrugerea completă a spumei. Se înregistrează timpul de existență a spumelor la diferite concentrații de spumant. Datele se introduc într-un tabel de formă:

Timpul min	CAAS, %											
	C		C/2		C/4		C/8		C/16		C/32	
	Volumul spumei V, ml											
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0												
0.5												
0.1												
1.5												

Timpul de  
existență a  
spumei  $t$ , min

În zilele datelor obținute, se trasează dependențele grafice  $V = f(t)$ ,  $V_{\max} = f(C_{AAS})$ ,  $t = f(C_{AAS})$  și se trag concluzii.

## Lucrarea 22

### Determinarea presiunii capilare în canalele Plateau Gibbs ale spumei

Scopul lucrării: determinarea presiunii capilare în canalele Plateau Gibbs ale spumei în funcție de concentrația spumantului și de timp.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea presiunii capilare în spume, ejector de apă, ci-

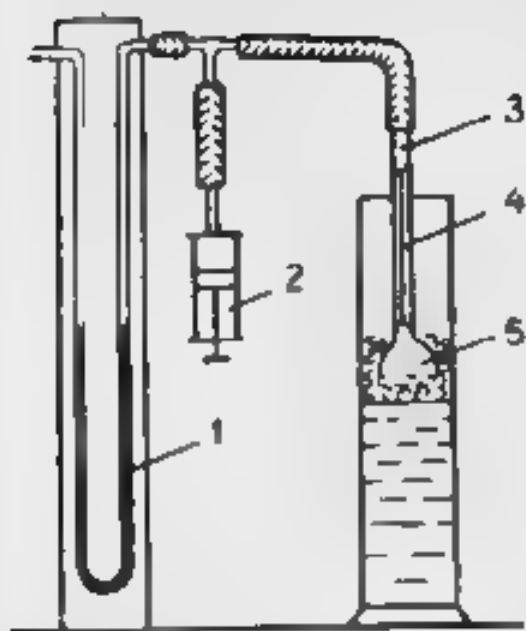


Fig. IV 54. Instalație pentru măsurarea presiunii capilare în borburi de Plateau

Înălțimea care, la o înălțime de la menbrana, se notează un reper 3. Măsurarea se face în modul următor. În tubul 4 se introduce în soluția spumantă la o adâncime de 0,3 - 0,5 cm și cu ajutorul seringii 2 lichidul din tubul capilar se stabilește la reperul 3.

La manometru se determină valoarea redusă a presiunii  $p_0$ . Apoi paharul cu soluția de spumant se înlocuiește prin paharul cu spuma și tubul 4 cu membrana poroasă 5 se introduce în spumă la o adâncime de 1 cm.

Dacă la presiunea  $p$  are negativă în canalele Plateau-Gibbs, nivel lichidului din tubul capilar se coboară. Cu ajutorul seringii se măsoară presiunea în interiorul sistemului și nivelul lichidului se aduce la poziția inițială. La manometru se determină valoarea redusă a presiunii  $p$ . Diferența  $p - p_0 = p_c$ .

Din soluția inițială cu concentrația  $C$  prin diluare se prepară soluții cu concentrațiile  $C/2, C/4, C/8, C/16, C/32$ . Din soluțiile obținute se prepară spume utilizând ejectorul de apă, prin soluțiile de spumant se borbotează aer sau se atizează metoda aplicată în lucrarea IV 21. Pentru fiecare soluție inițial se determină presiunea  $p$  după care se prepară spuma și se află  $p$ . Valorile  $p$  se determină peste diferite intervale de timp, până când se obține o valoare constantă  $p_{const}$  și, maximă, care corespunde subțierii maxime a peliculelor și a curburii maxime a canalelor Plateau-Gibbs. Presiunea  $p_c$ , data de echilibru se va evalua cu formula

$$p_{c, const} = p_{const} - p_0$$

Datele obținute se introduc într-un tabel de forma

Îndru cu dop rodat, pahare cu capacitatea de 150 ml, baionase, pipete, soluție de 1% oieat de sodiu ( $C_{17}H_{33}COONa$ ) sau alt AAS, apă distilată

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Presiunea capilară negativă în canalele Plateau-Gibbs ale spumei poate fi măsurată cu ajutorul instalației descrise în figura IV 54. Aparatul utilizat este format dintr-un manometru 1 cu lichid în mercur, apă, alcool cu pompa (seringa) 2, tubul capilar 4, salul cu membrana poroasă 5. Pe tubul capilar 4 la o înăl-

Timpul. min	Concentrația spumantului																	
	C			C/2			C/4			C/8			C/16			C/32		
	p, mm																	
	p <sub>0</sub>	p	p <sub>c</sub>	p <sub>0</sub>	p	p	p <sub>c</sub>	p	p <sub>c</sub>	p	p <sub>c</sub>	p	p <sub>c</sub>	p	p <sub>c</sub>	p	p <sub>c</sub>	

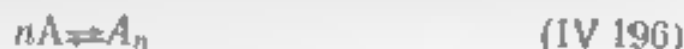
Pe baza datelor obținute se trasează curbele  $p_c$  și  $p = f(C, s)$ ,  $p = f(t)$ .

Se trag concluzii

## Capitolul IV.10

### COLOIZI DE ASOCIAȚIE

Coloizii de asociație (semncoloizii) reprezintă o clasă de compuși, totuși tensioactivi în soluțiile cărora există un echilibru între dipersiile moleculare și micelile coloidale formate spontan în urma modificării fizico-chimice de asociere a moleculelor amfifile



unde  $A$  — substanța micromoleculară amfifilă,  $n$  — numărul moleculelor asociate într-o micelă coloidală

Marirea concentrației substanței  $A$  conduce la deplasarea echilibrului (IV 196) spre dreapta și într-un interval larg de concentrații se stabilește echilibrul



caracteristice tuturor coloizilor de asociație

Substanțele care constituie coloizii de asociație sunt, în primul rând, compuși superficial activi, numiți în tehnica agenți activi de suprafață (AAS), care conțin între 10 și 20 atomi de carbon în catena de hidrocarbură, și substanțe cu proprietăți tensioactive mai slab exprimate ca coloranți, tananți, alcaloizi

Cei mai cunoscuți reprezentanți ai agenților activi de suprafață sunt săpunurile sau sărurile alcaline ale acizilor grași

Agenti activi de suprafață se clasifică în două grupe: ionogeni și neionogeni. Agenți activi de suprafață ionogeni se divizează, la rândul lor, în 1) anionici, cum sunt săpunurile alcaline ale acizilor grași ( $R \cdot COOMe$ ), alchilsulfatați de sodiu ( $R \cdot SO_3Na$ ), alchilsulfonați de sodiu ( $R \cdot SO_3Na$ ), alchilbenzensulfonați de sodiu

( $R \cdot \text{—SO}_3Na$ ), etc., 2) cationici, cum sunt clorhidrații aminelor grase ( $R \cdot NH_3Cl$ ), sărurile cuaternare de amoniu  $R \cdot$



$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$  sărurile cuaternare de alchildimetilbenzilamoniu  
 $(\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{X})^-$  sărurile de alchilpiridiniu

$[\text{R}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{X}^-$  3) aminoai, care posedă atât grupe acide, cât și bazice, c) alchilbetaine  $(\text{R}-\text{NR}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-)$ , sulfobetaine  $(\text{R}')_3\text{N}^+-\text{R}-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ . Coloranți de asociație neionici sunt polietilenoxidul condensat cu alcooli superiori  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m\text{OH})$  sau cu

acizi grași esteri zaharozei octil și nonilfenoli etc.

Moleculele agenților activi de suprafață sunt formate dintr-o parte lipofilă (hidrofobă) - catena alchilică sau alchilarilică, și o parte lipofobă (hidrofilă) ionică sau neionică, cum sunt grupele funcționale disociate sau nedisociate.

La concentrații mici ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  mol/l) AAS se află în soluție sub formă de dispersie moleculară. Începând cu o anumită concentrație, numită concentrație critică micelară (CCM), are loc formarea micelilor de asociație.

La concentrații mici și moderate ( $C < \text{CCM}$ ) moleculele tensioactive, datorită structurii lor amfibile formează micelle sferice de asociație numite micelle Hartley, în care numărul de molecule asociate este de circa 20 - 100. Formarea lor este determinată de atracția și de forțele de dispersie ale catenelor de hidrocarburi și tendința lor de a micsora suprafața de contact cu mediul polar apos. Cătrunare grupe polare hidrofobe se vor concentra pe suprafața micelilor formând un strat dublu, care apare în urma ionizării grupelor polare ionogene (figura IV 55, a).

La concentrații mari moleculele AAS formează micelle lamelare (micelle Mc Barr) cu catenele de hidrocarbură orientate față în față și spre interior (figura IV 55, b). Micellele lamelare au dimensiuni mult mai mari ca micellele sferice și la creșterea concentrației AAS se mărește, dând naștere unei structuri geliforme.

O dată cu apariția micelilor de asociație principalele caracteristici fizice ale soluției de sistemului ca tensiunea superficială, conductivitatea electrică, densitatea, viscozitatea, presiunea os-



Fig. IV 55. Schema micelilor sferică (Hartley) (a) și lamelare (Mc Barr) (b)

motică, prezintă variații bruște, care se utilizează la determinarea experimentală a CCM

O caracteristică fundamentală a coloizilor de asociație, care depinde de natura acestora, este temperatura, numită punctul lui Krafft, la care are loc variația bruscă a solubilității AAS, astfel încât la o temperatură mai mică decât punctul lui Krafft sistemul își pierde fluiditatea și capătă o consistență eterogenă, vâscoasă, în urma formării unei structuri tridimensionale

Agenți activi de suprafață neionogeni se caracterizează prin punctul de ceață. Acesta este temperatura minimă mai sus de care sistemul se tulbură și se separă în două faze. Conform părerilor unor autori, apariția tulburării poate fi explicată prin micșorarea hidratării grupelor oxetilenice o dată cu ridicarea temperaturii, care conduce la formarea unui produs hidrofob insolubil

O proprietate importantă a agenților activi de suprafață este capacitatea de solubilizare. Solubilizarea este un proces de dizolvare în interiorul micelilor de asociație ale unor substanțe nepolare insolubile sau slab solubile în apă. Solubilizarea preceda procesului de emulsionare, care are loc la îndepărtarea impurităților în achinea de curățire cu detergenți (figura IV 56)

În procesul de solubilizare, substanțele nepolare se «aglomerează» în partea interioară hidrocarbonată a micelii (solubilizare intermicelara). Substanțele bipolare ca alcoolii superiori se intercalează între moleculele AAS, orientându-se cu partea polară spre exterior și formând micelle mixte (solubilizare intramicelara). Solubilizarea în soluțiile AAS neionogeni are loc prin repartizarea moleculelor de solubilizat la suprafața micelilor de asociație, în catenele distribuite haotic de hidrocarbura (solubilizare adsorbtivă).

Solubilizarea este un proces lent și echilibrul de solubilizare se stabilește în câteva zile. Agitarea și ridicarea temperaturii măresc viteza procesului de solubilizare.

Stabilirea concentrației minime a unui agent activ de suprafață la care apare fenomenul de solubilizare permite determinarea CCM. Aceasta metodă poate fi aplicată atât pentru compusul tensioactiv ionogeni, cât și neionogeni

Utilizarea coloranților insolubili sau slab solubili în apă ca substanțe care se solubilizează face posibilă aplicarea metodei spectrofotometrice pentru determinarea CCM

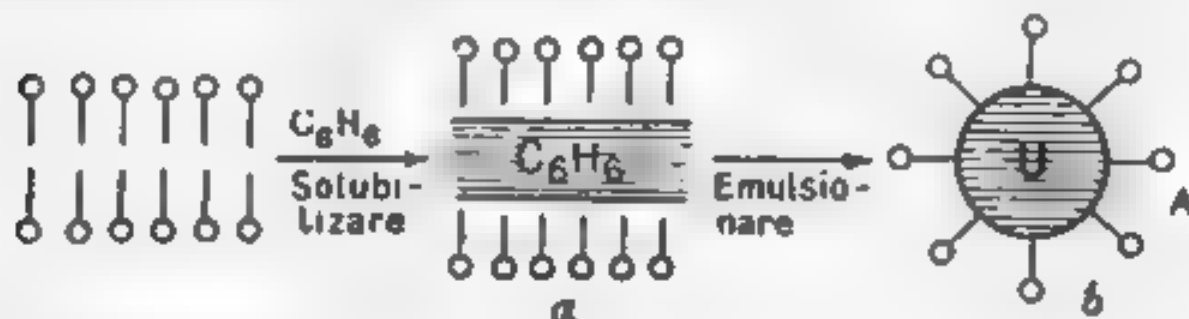


Fig IV 56 Solubilizarea (a) și emulsionarea (b)

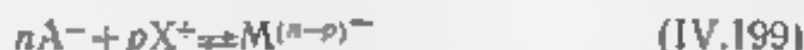
Procesul de formare a micelilor de asociație poate fi descris din punct de vedere termodinamic prin aplicarea legii acțiunii maselor. Pentru substanțele tensioactive neionogene, conform echilibrului (vezi relația (IV.196)) vom avea,

$$K_M = \frac{[A_n]}{[A]^n} \quad (\text{IV.197})$$

Variația energiei libere standard  $\Delta G_M^0$  de transfer al unui mol de substanța tensioactivă din starea moleculară în cea micelară — (IV.196) — se va reda prin relația:

$$\Delta G_M^0 = -RT \ln K_M/n \quad (\text{IV.198})$$

Formarea unei micelle ionice în cazul unei substanțe tensioactive anionice se va exprima prin reacția de echilibru,



unde:  $A^-$  — anionul tensioactiv;  $X^+$  — contraionii;  $M$  — micela,  $n$  — numărul de anioni tensioactivi în micelă,  $p$  — numărul de contraioni în micelă

Constanta de echilibru a reacției, numită și constantă de micelizare, pentru (IV.199) va fi

$$K_M = \frac{a_M}{a_{X^+}^p \cdot a_{A^-}^n} = \frac{C_M}{C_{X^+}^p \cdot C_{A^-}^n} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_{X^+}^p \cdot \gamma_{A^-}^n} \quad (\text{IV.200}),$$

unde  $\gamma$  sunt coeficienții de activitate respectivi. Ținând cont de relația (IV.198), vom avea:

$$\begin{aligned} \Delta G_M^0 = & - \frac{RT}{n} \ln C_M + \frac{RT}{n} \ln (C_{A^-}^n \cdot C_{X^+}^p) - \\ & - \frac{RT}{n} \ln \frac{\gamma_M}{\gamma_{A^-}^n \cdot \gamma_{X^+}^p} \end{aligned} \quad (\text{IV.201})$$

Pentru o soluție infinit diluată cu concentrație molală egală cu unitatea în ipoteza primului și ultimul termen ai ecuației (IV.201) pot fi neglijate. Considerând procesul de micelizare posibil într-o soluție infinit diluată și ținând cont că  $C_{A^-} = C_{X^+} = CCM$ , ecuația (IV.201) va deveni

$$\Delta G_M^0 = \frac{RT}{n} \ln (C_{A^-}^n \cdot C_{X^+}^p) = \frac{RT}{n} \ln (CCM)^{n+p} \quad (\text{IV.202})$$

Pentru substanțe tensioactive neionogene,  $p=0$  și formula (IV.202) poate fi dată sub forma:

$$\Delta G_M^0 = RT \ln CCM \quad (\text{IV.203})$$

Entalpia și entropia standard de micelizare pot fi determinate conform relațiilor clasice:

$$\Delta H_M^0 = d \left( \frac{\Delta G_M^0}{T} \right) / d \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{IV } 204)$$

și

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T \Delta S_M^0 \quad (\text{IV } 205)$$

Expresile funcțiilor termodinamice ale procesului de micelizare deduse pentru soluțiile infinit diluate sunt satisfăcătoare pentru estimarea parametrilor energetici ai procesului.

Solubilitatea substanțelor tensioactive este determinată, în special, de valoarea pozitivă a entropiei procesului. Micelizarea însoțită de o avansare a gradului de organizare a moleculelor, conduce, totuși la creșterea entropiei procesului, ca rezultat al distrugerii structurii apei și al aportului pozitiv al entropiei de conformație a catenelor de hidrocarbură din compoziția micelilor de asociație.

Micelizarea compusilor tensioactivi este, de obicei, un proces endoterm ( $\Delta H > 0$ ) și de aceea solubilitatea crește o dată cu temperatura. Interacțiunea părții hidrocarbonate a moleculei substanței tensioactive cu solventul este însoțită de absorbție de căldură, a grupelor polare – de degajare de căldură. La temperaturi superioare procesul endoterm de micelizare se transformă într-un proces exoterm, ceea ce confirmă rolul important al modificării entropiei solventului în procesul de micelizare.

Studiul termodinamic al procesului de micelizare conduce la concluzia conform căreia creșterea proprietăților hidofile ale compusului tensioactiv cauzează mășorarea stabilității micelilor de asociație și, evident, majorarea CCM. Același efect se observă la creșterea gradului de disociere al moleculelor tensioactive ca urmare a intensificării forțelor de repulsie electrostatice.

Valoarea CCM este funcție de lungimea catenei de hidrocarbură a moleculei tensioactive.

Pornind de la condiția de echilibru exprimată prin egalarea potențialelor chimice ale compusului tensioactiv în soluție  $\mu_s$  și în micelă  $\mu_M$ , vom avea:

$$\mu_s = \mu_M \quad (\text{IV } 206)$$

sau

$$\mu_s^0 + RT \ln \text{CCM} = \mu_M^0 + RT \ln a_M \quad (\text{IV } 207)$$

Considerând micela fază pură a compusului tensioactiv, iar activitatea moleculelor tensioactive în micela egală cu unitatea, obținem

$$RT \ln \text{CCM} = \mu_M^0 - \mu_s^0 \quad (\text{IV } 208)$$

Partea dreaptă a ecuației (IV 208) exprimă energia de transfer a AAS din soluție în faza pură și deci reprezintă energia de dizolvare a substanței tensioactive, care se mășorează, evident, la creș-

ierea catenei de hidrocarbură Prin urmare pentru soluții apoase ecuația (IV 208) poate fi scrisă în modul următor

$$RT \ln CCM = a' - nb' \quad (IV 209)$$

unde  $a'$  o constantă care caracterizează energia de dizolvare a grupelor polare;  $b'$  - a unei grupe  $-\text{CH}_2-$  din catena de hidrocarbură,  $n$  - numărul grupelor  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  în catenă Conform ecuației (IV 209), mărirea lungimii radicalului de hidrocarbură duce la micșorarea CCM Ecuația (IV 209) poate fi scrisă sub forma

$$\lg CCM = a - nb \quad (IV 210),$$

unde  $a$  și  $b$  sunt constante specifice unei serii omoloage și reflectă influența naturii cationice a compusului tensioactiv asupra CCM.

Rolul grupelor polare disociate în procesul de micelizare se reduce la formarea unei bariere în calea creșterii micelilor Astfel CCM a compusului tensioactiv ionogen este cu mult mai mare decât a celui neionogen cu aceeași parte hidrofobă

Adăugarea electrolitilor slabi modifică valoarea CCM și a tensiunilor micelilor în cazul substanțelor tensioactive neionogene, micșorând apreciabil CCM a moleculelor ionogene de substanță tensioactivă În consecință, masa micelară a compusului tensioactiv ionogen scade la majorarea concentrației electrolitului

O caracteristică importantă semiempirică a coloizilor de asociație este balanța hidrofil-lipofilă (BHL), introdusă de către Griffin, valoarea căreia definește domeniul de aplicare a agenților activi de suprafață După Davies, balanța hidrofil-lipofilă sau criteriul BHL, poate fi calculată pornind de la contribuția părților polare și celor nepolare ale moleculelor amfifile conform relației

$$\begin{aligned} \text{BHL} &= \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofile}) \\ &\quad - \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofobe}) + 7 \end{aligned} \quad (IV 211)$$

Pentru o serie omoloagă relația (IV 211) se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \text{BHL} &= \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofile}) \\ &\quad - n (\text{contribuția } -\text{CH}_2-) + 7 \end{aligned} \quad (IV 212)$$

unde  $n$  este numărul grupelor  $-\text{CH}_2-$  și  $-\text{CH}_3$  în partea hidrocarbonată a moleculei tensioactive Contribuția grupelor hidrofile se compune din doi termeni, primul fiind de natură electrostatică, cel de al doilea măsurând energia de hidratare

În tabel se dau valorile contribuțiilor BHL ale diverselor grupe hidrofile și hidrofobe și criteriul BHL pentru unele substanțe tensioactive

AAS	BHL	Grupe hidrofile	Contribuția	Grupe hidrofobe	Contribuția
Lauril sulfat de sodiu	40	$\text{SO}_4 \text{Na}^+$	38,7	$=\text{CH}-$	0,475
Oleat de potasiu	20	$-\text{COO}^- \text{K}^+$	21,1	$-\text{CH}_2-$	0,475
Oleat de sodiu	18	$-\text{COO}^- \text{Na}^+$	19,1	$-\text{CH}_3$	0,475
$\alpha$ -Butanol	7	$\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	11,0	$-\text{CF}_2-$	0,870
Monostearat de glicerina	37	$-\text{COOH}$	21		
Alcool cetilic	1,3	$-\text{OH}$	1,9		
Acid oleic	1	$-\text{O}-$	1,3		

Din tabel se observă că hidrofilia moleculelor tensioactive crește o dată cu creșterea valorilor BHL.

Între CCM și criteriul BHL există o relație de forma

$$\lg \text{CCM} = A + B(\text{BHL}) \quad (\text{IV } 213)$$

unde  $A$  și  $B$  sunt constante empirice, care pot fi calculate din valorile  $a$  și  $b$ .

$$\frac{b}{B} = 0,475 \quad (\text{IV } 214)$$

și

$$\frac{a-A}{B} = \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofile}) + 7 \quad (\text{IV } 215)$$

Cunoscând valorile  $a$  și  $b$  pentru o serie omoloagă de compuși tensioactivi și mărimea CCM a compusului tensioactiv respectiv, poate fi evaluat criteriul BHL.

Domeniul de utilizare a AAS depinde de valorile BHL conform următorului tabel:

Domeniul BHL	Domeniul de aplicabilitate
3—6	Emulsionant A/U
7—9	Agent de umectare
8—18	Emulsionant U/A
13—15	Detergent
15—18	Solubilizator

## Lucrarea 23

### Determinarea CCM

#### Varianta 1

Scopul lucrării: determinarea CCM a unui compus tensioactiv ionogen prin metoda conductometrică

Utilajul, materialele și reactivii: punte de cu-

rent alternativ cu frecvență mare vas conductometric cu electrozi platinati de platină, termostaț, baie de apă, baloane colate cu capacitatea de 100 ml, pipete de 25 ml soluție de clorură de sodiu ( $\text{C}_{\text{NaCl}}$ ), soluție  $\text{KCl}$  (0.01 mol/l) apă distilată

### Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru a determina CCM prin măsurări conductometrice nu e obligatoriu a determina conductibilitatea echivalentă  $\Lambda$ . E suficient a determina conductanța soluțiilor compuşilor tensioactivi  $W$  sau conductivitatea (conductibilitatea specifică)  $\kappa$  în funcție de concentrație.

La concentrații ale substanței tensioactive mai mici decât CCM, conductanța  $W$  și conductivitatea  $\kappa$  cresc o dată cu concentrația. Mărirea ulterioară a concentrației substanței tensioactive cauzează inversarea gradientului conductanței  $W'$  și al conductivității  $\kappa'$  ca urmare a procesului de asociere a ionilor tensioactivi în macroioni. Datorită sarcinii mari macroionii atrag contraionii, reducând gradul de disociere a moleculelor tensioactive în asociatele micelare și, în consecință, având loc frânarea mobilității acestora în câmpul electric.

Reprezentând grafic conductanța  $W$  sau conductivitatea  $\kappa$  în funcție de concentrația compusului tensioactiv, se obține o curbă formată din două porțiuni. CCM se localizează în punctul de schimbare a modului de variație a mării  $W$  sau  $\kappa$  cu concentrația determinându-se ca proiecția punctului de intersecție al celor două porțiuni ale dependenței grafice  $W=f(C_{\text{AAS}})$  sau  $\kappa=f(C_{\text{AAS}})$  (figura IV.57).

Reprezentând grafic datele experimentale obținute sub forma  $\lg W=f(\lg C_{\text{AAS}})$  sau  $\lg \kappa=f(\lg C_{\text{AAS}})$  pentru un interval larg de concentrații se obține o linie cu unul sau câteva puncte de inflexiune primul caracterizând apariția micelilor sferice (CCM) iar următoarele apariția micelilor de diverse forme (cilindrice, în formă de disc etc.).

Metoda conductometrică poate fi aplicată și numai pentru substanțele tensioactive ionogene. Determinarea conductometrică a CCM este o metodă de precizie înaltă însă sensibilitatea metodei scade în prezența impurităților în special ionice.

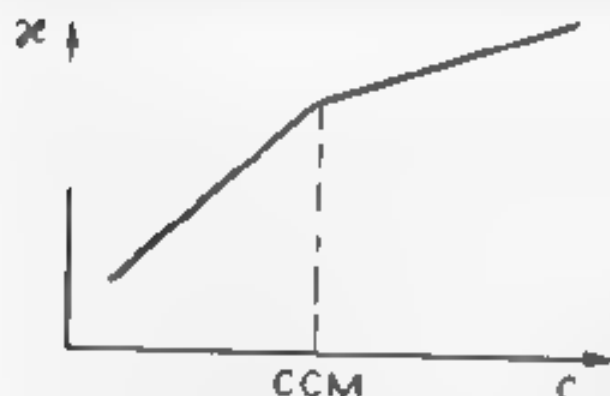


Fig. IV.57 Determinarea CCM a compuşilor tensioactivi ionogeni prin metoda conductometrică

Pentru determinarea conductometrică a CCM, se procedează în modul următor: se prepară 200 ml soluție oleat de sodiu 0,02 mol/l. Proba de oleat de sodiu se introduce într-un balonaș cotat se adaugă apă distilată și se încălzește pe baie de apă, apoi se răcește și se adaugă apă distilată până la cotă.

În vasul conductometric bine spălat și uscat, introdus în termostat, se toarnă soluție KCl (0,01 mol/l) și se măsoară rezistența  $R_0$ , conform metodei descrise în lucrarea III.1. Cunoșcând rezistența  $R_0$  a soluției de 0,01 mol/l KCl și conductivitatea  $\kappa_0$ , se evalează constanta vasului conductometric cu formula.

$$K_v = \kappa_0 R_0 \quad (\text{IV 216})$$

Valoarea conductivității soluției 0,01 mol/l KCl la diverse temperaturi este dată în tabel:

$t, ^\circ\text{C}$	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\kappa_0, \text{S m}^{-1}$	0,1173	0,1199	0,1225	0,1251	0,1278	0,1305	0,1332	0,1359	0,1386	0,1413

După măsurarea rezistenței soluției de KCl, vasul conductometric se spală bine cu apă distilată. Apoi se măsoară rezistența a 10 soluții de oleat de sodiu preparate prin diluare din soluția inițială nemulocuit înaintea măsurărilor, pentru a evita hidroliza compusului tens activ. În vasul conductometric se toarnă soluțiile de oleat de sodiu termostătate timp de 5–6 min și se fac măsurări conductometrice începând cu cea mai diluată soluție. După fiecare măsurare vasul conductometric se spală cu apă distilată.

Cunoscând rezistența soluțiilor de oleat de sodiu  $R$  și constanta vasului, se determină conductanța  $W = 1/R$  și conductivitatea  $\kappa = K_v R$ . Rezultatele măsurărilor se introduc în tabel.

$C_{AAS}$ mol/l	$\lg C_{AAS}$	$R, \Omega$	$W, \text{S}$	$\kappa, \text{S m}^{-1}$	$\lg \kappa$	CCM, mol/l
--------------------	---------------	-------------	---------------	---------------------------	--------------	---------------

Se vor reprezenta grafic relațiile:  $W = f(C_{AAS})$ ,  $\lg \kappa = f(\lg C_{AAS})$  și se va determina CCM. Se vor trage concluzii.

### Varianța 2

Scopul lucrării: determinarea CCM prin măsurarea tensiunii superficiale.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 100 ml, pipete de 25 ml, soluție de oleat de sodiu 0,02 mol/l, apă distilată.



Tensiunea superficială a soluțiilor compusilor superficial activi sub CCM scade o dată cu concentrația. Reprezentând tensiunea superficială  $\sigma$  ca funcție de logaritmul concentrației compusului tensioactiv sub CCM, se obține o curbă lentă, care apoi trece într-o dreaptă, ce reflectă procesul de formare a stratului saturat monomolecular de adsorbție. La mărirea ulterioară a concentrației compusului tensioactiv peste CCM are loc formarea micelilor de asociație și tensiunea superficială rămâne constantă sau variază foarte puțin cu concentrația compusului tensioactiv. CCM se determină din intersecția izotermei tensiunii superficiale cu porțiunea de dreaptă paralelă axei  $\lg C$ .

Metoda tensiunii superficiale poate fi aplicată pentru substanțe tensioactive pure ionogene și neionogene și în prezența cantităților mici de neelectrolit sau săruri neutre. Este important de menționat că prezența impurităților tensioactive împiedică localizarea CCM.

Pentru determinarea CCM prin măsurări ale tensiunii superficiale se prepară 10 soluții de oleat de sodiu conform indicațiilor expuse în varianta 1. Se recomandă utilizarea soluțiilor proaspăt obținute cu pH = 10-11. Tensiunea superficială se măsoară după o metodă indicată în capitolul IV 2.

Datele experimentale se introduc într-un tabel de forma

$C_{AAS}$ , mol/l	$\sigma$ , J/m <sup>2</sup>	$\lg C_{AAS}$	CCM mol/l
----------------------	--------------------------------	---------------	--------------

În baza datelor obținute, se reprezintă grafic relația dintre  $\sigma$  și  $\lg C_{AAS}$  și se determină CCM. Se trag concluzii.

## Lucrarea 24

### Studierea capacității de solubilizare a compusului tensioactiv

**Scopul lucrării:** determinarea solubilizării molare a unui colorant în funcție de concentrația substanței tensioactive, determinarea CCM a compusului tensioactiv.

**Utilajul, materialele și reactivii:** fotocolorimetru, flacoane cu dopuri, balon cotat cu capacitatea de 50 ml, pânză și hartie de filtru, biurele sau pipete gradate, soluție 0,2 mol/l de oleat de sodiu, sudan III, apă distilată.

Proprietatea de solubilizare a unei soluții de substanță tensioactivă apare o dată cu formarea micelilor de asociație. Capacitatea de solubilizare a agentului activ de suprafață poate fi estimată cu ajutorul coloranților hidrofobi (sudan III). Fie un insolubil sau slab solubil în apă, colorantul hidrofob poate fi adus în soluție numai în urma dizolvării lui în micelle de asociație. De aceea cantitatea de colorant dizolvată în soluția unei substanțe tensioactive rămâne practic constantă până la atingerea CCM, apoi începe să crească brusc. Astfel, pe curba variației densității optice a soluției cu concentrația compusului tensioactiv, după 2 porțiuni extrapolarea porțiunii a doua a curbei până la întretaiea cu axa concentrațiilor ne va da valoarea CCM. Utilizând graficul de calibrare se determină cantitatea colorantului solubilizată într-o unitate de volum a soluției substanței tensioactive  $S$ . Cunoșcând concentrația soluției  $C$  putem determina capacitatea molară de solubilizare a soluției substanței tensioactive  $S_M$ :

$$S_M = S/C \quad (IV.216)$$

Pentru determinarea concentrației critice micelare și a capacității molare de solubilizare a soluției de oleat de sodiu se procedează în modul următor: din soluția inițială de 0,2 mol/l oleat de sodiu prin diluare se prepară 6-10 soluții cu concentrații variabile. În fiecare soluție se adaugă 5-10 ng sudan III (cantitatea de colorant se alege astfel încât să rămână un exces după solubilizare). Soluțiile bine amestecate se agită energic 40-60 min. După atingerea acestui timp, excesul de colorant este absorbit și prin filtrare este primită o soluție clară. Soluțiile se fotometrează (vezi Fig. 1, cap. II.2). Se recomandă utilizarea lungimii de cale optice de 1 cm. Dacă rezultatele sunt la niveluri diferite se scrib:

Pentru determinarea capacității molare de solubilizare a oleatului de sodiu se trasează curba de calibrare  $D = f(C)$  pentru colorant, determinând densitatea optică a soluțiilor de sudan III în benzen (în absența oleatului de sodiu). Soluțiile se prepară în modul următor: o probă exactă de sudan III (1-10 ng) se introduce într-un eșalon colorat cu capacitatea de 50 ml, după care se adaugă benzen până la cufă. Din soluția obținută prin diluare se prepară 5-6 soluții și se fotometrează.

Datele experimentale se introduc în tabel

$C_{CM}$		Densitatea optică $D$	Concentrația colorantului în benzen		Densitatea optică $D'$	$S$		$S_M$
g/l	mol/l		g/l	mol/l		g/l	mol/l	

Se trasează apoi graficul  $D = f(C_{AAS})$  și se determină CCM a oleatului de sodiu. Utilizând graficul de calibrare  $D' = f(C_{\text{substanță III}})$  și densitatea optică  $D$  a soluțiilor de oleat de sodiu, se determină cantitatea de colorant solubilizat într-o unitate de volum pentru soluții de diverse concentrații  $S$ , apoi cu formula (IV 216) se evaluează valorile respective  $S_M$ . Se trasează graficul  $S_M = f(C_{AAS})$ . Se trag concluzii.

## Lucrarea 25

### Determinarea balanței hidrofil-lipofile (BHL)

Scopul lucrării: determinarea CCM a substanțelor tensioactive ce aparțin unei serii omoloage prin metoda conductometrică, determinarea criteriului BHL.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurări conductometrice, termostaț, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 200 ml, pipete de 25 ml, caprilat de sodiu ( $C_7H_{15}COONa$ ), palmitat de sodiu ( $C_{15}H_{31}COONa$ ), stearat de sodiu ( $C_{17}H_{33}COONa$ ), apă distilată.

#### Modul de lucru și interpretarea datelor

Se prepară câte 200 ml soluție de 1 mol/l caprilat de sodiu, 0,02 mol/l palmitat de sodiu și 0,02 mol/l stearat de sodiu. Probele substanțelor respective se introduc în baloane cotate, se încălzesc pe baie de apă, apoi se răcesc și în baloane se toarnă apă distilată până la cotă. Prin diluare, pentru fiecare compus tensioactiv se prepară 6-8 soluții nemijlocit înaintea măsurărilor și prin metoda conductometrică descrisă în lucrarea III 1 se determină concentrațiile critice micelare. Se trasează graficul  $\lg CCM = f(n)$ , unde  $n$  este numărul atomilor de carbon în catena de hidrocarbură a compuşilor tensioactivi studiați și se obține o dreaptă. În conformitate cu ecuația (IV 210), panta dreptei permite evaluarea constantei  $b$ , iar interceptul cu ordonata - valoarea constantei  $a$ . Cunoscând valorile  $a$  și  $b$ , cu ecuațiile (IV 214), (IV 215) se evaluează constantele  $A$  și  $B$ , apoi cu relația (IV 213) se determină balanța hidrofil-lipofilă BHL și se stabilește domeniul de aplicabilitate al substanțelor tensioactive studiate.

Rezultatele se prezintă sub formă de tabel.

Substanța tensioactivă	CCM mol/l	$a$	$b$	$A$	$B$	BHL	Domeniul de aplicabilitate
------------------------	-----------	-----	-----	-----	-----	-----	----------------------------

**PROPRIETĂȚILE STRUCTURAL-MECANICE  
ALE SISTEMELOR DISPERSE**

**IV.11.1 Noțiuni de viscozitate și reologie.  
Structura și proprietățile reologice  
ale sistemelor disperse**

Studiul deformării și curgerii corpurilor în urma unei solicitări exterioare constituie obiectul reologiei. Comportarea sistemelor disperse din acest punct de vedere furnizează informații cu privire la natura interacțiunilor dintre unitățile cinetice care alcătuiesc faza dispersă, dintre faza dispersă și mediul de dispersie, interacțiuni care, la rândul lor, determină structura internă și proprietățile structural-mecanice (viscozitatea, elasticitatea, plasticitatea, durabilitatea) sistemelor coloidale și microeterogene. Studiul viscozității și al altor proprietăți structural-mecanice ale sistemelor disperse permite urmărirea evoluției în timp a sistemelor, ceea ce prezintă interes la utilizarea în practică a dispersiilor coloidale.

Viscozitatea este o metodă de investigație care studiază proprietățile de deformare și de curgere ale sistemelor disperse, dând informații cu privire la structura acestora.

Prin deformare se înțelege schimbarea formei unui corp sub acțiunea forței exterioare  $F$ , care acționează pe suprafața  $S$ . Raportul  $F/S = P$ , se numește tensiune și se exprimă în  $N/m^2$ . Atunci când forța este direcționată tangențial la suprafață,  $P = \tau$ , tensiune tangențială de forfecare ( $P$ ). Pentru tensiuni mici, deformarea relativă  $D$  este proporțională cu tensiunea

$$D = \frac{P}{E} \quad (IV.217)$$

unde  $E$  este un coeficient care caracterizează proprietățile corpului și se numește modul de elasticitate. Relația (IV.217) poartă denumirea de legea lui Hooke. Corpurile care se supun legii lui Hooke și pentru care deformarea dispare o dată cu încetarea forțelor deformatoare se numesc ideal elastice. Pentru un corp Hooke deformarea este temporară și reversibilă.

Deformările permanente sunt ireversibile și nu dispar după îndepărtarea tensiunii deformatoare.

Curgerea este un fenomen de deformare permanentă, caracterizat printr-o mișcare continuă a deformării sub influența unei forțe cu acțiune permanentă.

La o viteză mică a curgerii lichidul se mișcă în straturi fiecare deplasându-se cu o viteză proprie și curgerea se numește laminară. La o viteză mare a curgerii, curgerea laminară se transformă în una turbulentă, care se caracterizează printr-o amestecare puternică.

mea a lichidului în direcția perpendiculară pe direcția curgerii.

Pentru curgerea laminară, conform legii lui Newton, între forța de frecare  $F$ , orientată tangențial la suprafața  $S$  dintre straturi, și gradientul de viteză  $\frac{du}{dx}$  pe direcția  $x$  perpendiculară pe suprafața  $S$ , există o dependență de proporționalitate

$$F = \eta S \frac{du}{dx} \quad (\text{IV } 218),$$

unde  $\eta$  este coeficientul de frecare internă sau viscozitatea dinamică care caracterizează energia de coeziune ce se opune mișcării și se exprimă în  $\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$  [ $1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = 10 \text{ P}$  (poise),  $1 \text{ P} = 1 \text{ dyn} \cdot \text{s} / \text{cm}^2$ ].

Marimea inversa viscozității  $1/\eta$  se numește fluiditate. Pentru lichide obișnuite viscozitatea este atât de mică, încât sub acțiunea unor forțe exterioare foarte mici, care acționează numai un timp scurt se produce curgerea vâscoasă. Pentru lichidele care se supun legii lui Newton dependența dintre gradientul de viteză și tensiunea deformatoare este o linie dreaptă, care trece prin originea coordonatelor, iar cotangenta unghiului de înclinare a dreptei este egală cu viscozitatea  $\eta = \cotg \alpha_0$  (figura IV 58.1).

Curgerea plastică, spre deosebire de curgerea vâscoasă, se caracterizează printr-o dependență neliniară între gradientul vitezei și tensiunea deformatoare. Pentru corpurile ideal-plastice la tensiuni mai mici decât tensiunea limită de deplasare  $Q$  deformarea este nulă (figura IV 58.2), la tensiuni deformatoare mai mari deformarea are loc ca o anumită viteză, care nu necesită o marire vădită a tensiunii deformatoare.

Comportarea reală a corpurilor poate fi considerată ca rezultat al superpunerii celor 3 modele mecanice elementare: corpul ideal elastic Hooke, modelul legii lui Newton și modelul ideal-plastic.

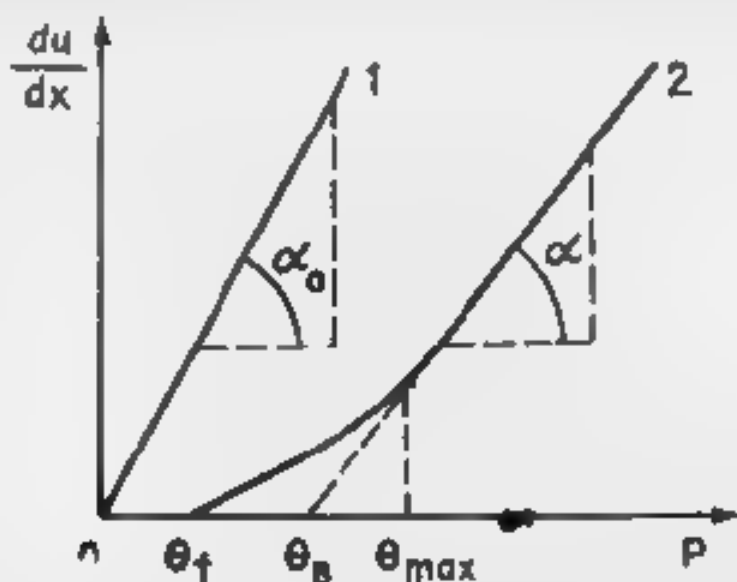


Fig. IV 58. Curba de curgere a lichidelor newtoniene (1) și plastice (2).

Dacă într-un corp predomină deformările reversibile, el se apropie după proprietățile mecanice de solide, dacă predomină deformările ireversibile, de lichide. Conform concepției contemporane, între solide și lichide nu este o graniță strictă și apartenența corpului la una dintre aceste stări este determinată de perioada de relaxare  $\tau$  egală cu raportul dintre coeficientul de viscozitate și modulul de elasticitate:

$$\tau = \eta/E \quad (\text{IV.219})$$

Perioada de relaxare  $\tau$  este egală cu timpul în care reacția elastică inițială (împotrivirea corpului la deformare) scade de  $e$  ori. Reacția elastică a corpului determinată de forțele de coeziune este o tensiune egală cu tensiunea deformatoare și contrară după semn. Ea apare în primul moment al solicitării exterioare atât la solide, cât și la lichide. Însă la lichide moleculele cărora sunt mult mai mobile ca la solide această tensiune interioară se redistribue cu timpul și scade, fenomen numit relaxare. Dacă durata acțiunii forței exterioare este mai mare ca  $\tau$ , corpul se comportă ca un lichid, iar dacă este mai mică, ca un solid. Spre exemplu la solicitări exterioare lente corpurile solide manifestă fluiditate, iar la solicitări rapide atât solidele cât și lichidele se comportă ca corpuri fragile.

Sistemele coloidale coerente se clasează la corpurile intermediare solide—lichide și posedă proprietăți mecanice intermediare între cele proprii lichidelor și cele proprii corpurilor solide.

Viscozitatea lichidelor se exprimă deseori prin raportul dintre viscozitatea dinamică și densitatea  $\rho$  notat cu litera  $\nu$  și numit viscozitate cinematică:

$$\nu = \frac{\tau}{\rho} \quad (\text{IV.220})$$

Viscozitatea cinematică  $\nu$  în sistemul CGS se exprimă în stokes (St) ( $1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Pentru soluții se utilizează, de obicei viscozitatea relativă  $\eta_r$  exprimată prin raportul dintre viscozitatea dinamică a soluției  $\eta$  și viscozitatea dinamică a solventului  $\eta_0$ :

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{soluție}}}{\eta_0} \quad (\text{IV.221})$$

Deseori se utilizează și alte mărimi derivate ale viscozității, ca viscozitatea specifică:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{soluție}} - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{IV.222})$$

viscozitatea redusă, exprimată prin raportul:

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{IV.223})$$

unde  $C$  este concentrația soluției, și viscozitatea intrinsecă  $[\eta]$ .

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\tau_{sp}}{C} \right) \quad (IV.224)$$

Poiseuille a arătat că la curgerea laminară a lichidului printr-un tub capilar cu lungimea  $l$  și raza  $r$  volumul lichidului  $Q$  care se scurge în timpul  $t$  este proporțional cu diferența de presiune  $p$  la capetele capilarului și invers proporțional cu viscozitatea

$$Q = \frac{\pi r^4 p t}{8 \eta l} \quad (IV.225)$$

Relația (IV.225) stă la baza utilizării viscozimetrelor capilare.

Legea lui Newton (IV.218) și Poiseuille (IV.225) descriu cantitativ curgerea lichidelor, însă nu exprimă mecanismul fenomenului de curgere. Conform concepțiilor contemporane ale lui Frenkel și Eyring despre structura lichidelor, frecarea internă este interpretată cu ajutorul teoriei golurilor. Moleculele unui lichid sunt animate de o mișcare haotică permanentă, deplasarea lor relativă având loc în urma salturilor moleculelor în spațiile neocupate, provenite din aranjarea necompactă a moleculelor, numite goluri. În absența unei forțe exterioare rezultanta acestor salturi nu produce o deplasare macroscopică. În prezența forțelor exterioare de forfecare salturile moleculelor în sensul forței de forfecare vor predomina cauzând curgerea lichidului. Deplasarea moleculelor din poziția de echilibru în direcția curgerii lichidului are loc atunci când moleculele posedă o energie de activare de curgere. Conform legii repartiției energiei a lui Maxwell și Boltzmann, numărul moleculelor care posedă o energie de activare a curgerii  $E$  se va determina de factorul  $e^{E/RT}$ , de unde rezultă relația

$$\eta = A e^{E/RT} \quad (IV.226)$$

unde  $A$  este un coeficient de proporționalitate, care depinde de masa moleculară și volumul molecular al lichidului. A. Bacinski a propus o relație empirică pentru viscozitatea lichidelor neasociate, în funcție de compoziția chimică a lichidului

$$\eta = \frac{c}{V - V_0} \quad (IV.227)$$

unde  $c$  — o constantă care depinde de natura lichidului;  $V$  — volumul real al lichidului,  $V_0$  — volumul minim la care poate fi comprimat lichidul. Această ecuație contribuie la confirmarea teoriei golurilor în frecarea internă a lichidelor, descriind corect variația viscozității cu temperatura și presiunea.

Intrucât numitorul relației (IV.227) reprezintă volumul golurilor la creșterea temperaturii la presiune constantă  $V - V_0$  se va mari, iar  $\eta$  se va micșora. Această dependență exprimă și relația (IV.226). Mărirea presiunii la temperatură constantă conduce la micșorarea volumului golurilor, contribuind la mărirea viscozității. Experimental s-a constatat că această dependență este vădită la

presiuni mici și redusă la presiuni ridicate, unde compresibilitatea lichidelor este foarte mică.

Lichidele în care viscozitatea dinamică este independentă de mărimea gradientului de viteze iar viteza de deplasare a lichidelor este proporțională cu tensiunea aplicată se numesc lichide newtoniene. Astfel de sisteme curg sub acțiunea unei tensiuni foarte mici. Respectarea legii lui Newton de către un lichid la curgerea mică.

Curgerea prin viscosimetru capilar se exprimă prin  $\eta = \frac{4\pi r^4 \Delta p}{8\eta l Q}$  ca produsul  $\eta l$  rămâne constant la creșterea diferenței de presiune la capetele capilare ( $\eta l = \text{const}$  la  $\eta = \text{const}$  conform ecuației Poiseuille). Lichidele în care viscozitatea dinamică nu este constantă și depinde de gradientul de viteză sau de tensiunea tangențială de curgere se numesc lichide newtoniene. Acestea sunt lichidele constituite din molecule anisometrice de dimensiuni mari. La creșterea gradientului de viteză crește gradul de ordine al moleculelor în direcția curgerii, straturile învecinate devin mai independente, iar energia de activare a salturilor moleculelor în direcția curgerii scade. Astfel se explică creșterea fluidității cu gradientul de viteză și apariția fenomenului de suprafluiditate.

Existența viscozității caracteristice sistemelor disperse se explică nu numai prin orientarea particulelor fazei disperse în direcția de mișcare a lichidului ci și prin modificarea interacțiunilor dintre particulele fazei disperse și distrugerea structurilor primare creșterea tensiunii tangențiale de forfecare.

Curbele de curgere care reprezintă variația gradientului de viteză cu tensiunea tangențială deformatoare sunt descrise de o relație tip Bingham,

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta^*} (P - \theta)^n \quad (\text{IV.228})$$

unde  $\eta^*$  este viscozitatea efectivă, iar exponentul  $n$  are o valoare apropiată de o unitate. Pentru lichidele normal viscoase ( $\theta = 0$ ,  $n = 1$ )  $\text{ctg } \alpha = \eta$  (figura IV.58, 1) iar ecuația (IV.228) se transformă în ecuația Newton (IV.218).

Atunci când  $\theta = 0$ , iar  $n > 1$ , curgerea este numită anormal viscoasă și este specifică sistemelor cu particule lungi, orientate în direcția curgerii (viscozitatea variază exponențial cu gradientul de viteză). Pentru  $\theta > 0$  și  $n = 1$ , sistemul posedă structura și se comportă ca un solid la tensiuni  $P < \theta$  iar la  $P > \theta$  începe să curgă. Astfel de sisteme se numesc plastice. În cazul dat ecuația (IV.228) va primi forma ecuației lui Bingham:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta'} (P - \theta_B) \quad (\text{IV.229})$$

unde  $\eta'$  este viscozitatea plastică egală cu  $\text{ctg } \alpha$  (figura IV.58, 2).

Când  $n > 1$  și  $\theta$  este mai mare ca zero, curgerea se numește pseudoplastică, caracterizată prin variația exponențială a viscozității cu gradientul de viteză.



Sau, în cazul în care se cunoaște valoarea  $\eta$  a viscozității și valoarea  $\eta_0$  a viscozității la Newton, pentru o anumită valoare a constantei  $k$  se poate determina valoarea  $\eta_0$  de la dependența a viscozității de tracțiune de valoarea  $\eta$  a acestor disperse:

$$\eta = \eta_0 (1 - 2\beta k)^{-1} \quad (IV.20)$$

unde  $\eta$  este viscozitatea mediului de disperse. Viscozitatea acestor sisteme este constantă fiind în afara zonei de viscozitatea mediului de disperse datorită perلووării vizcozității către particulele din faza disperse.

Sistemele caotice structurate nu se supun, egilor lui Newton și Einstein.

Concepția concepută la Rheiner, în sistemele disperse nu numai să aibă dezvoltarea reversibilă de la o stare structurată de cristalizare și condensate care se destrucg reversibil.

Structurile de coagulare apar datorită forțelor de coeziune, unde  $W$  este între particulele la zonă ambele ale fazei disperse, care se află la distanța corespunzătoare mărimea secunilor pe curba energiei de interacțiune între particule în funcție de distanță. Forțele de coeziune sunt maxime la capetele particulelor și localizate în jurul lor, astfel de efecte de coeziune pot fi considerate ca presiunea de disperse a particulelor profunde, toate. Se formează astfel geluri caracterizate printr-o rețea de particule coagulate care are o densitate considerabilă din mediul de disperse. Acest proces poate fi numit coagulare liofilă iar structurile formate pot fi caracterizate de geluri amorfe sau geluri Structurile de coagulare au o caracteristică unică și se caracterizează prin așa timpurile de dezvoltare și recuperare. Tixotropia este un proces de fluidizare a sistemelor și se poate observa la ambele extreme și se poate trece de la stare fluidă la neperforantă sau la starea fluidă. Recuperarea este un fenomen reversibil, tixotropia care constă în creșterea viscozității și restabilirea structurii sub acțiunea unor forțe exterioare se poate realiza crearea contactelor între particule.

Structurile de cristalizare și condensare în sistemele de coagulare în mediul principal al curbei potențiale particulele fazei disperse fiind legate între ele prin legături chimice. Aceste sisteme de coagulare au o durabilitate ridicată și pot fi considerate elastice.

Su tensiuni exterioare mici sistemele structurate se comportă ca corpuri solide iar sub tensiuni mari curg asemenea lichidelor.

Pentru un corp real plastic dependența dintre gradientul de viteză și tensiunea deformatoare este redată în figura IV.18.2.

În cazul dat se pot defini 3 valori critice ale tensiunii limită de curgere:

1)  $\sigma_0$  - tensiunea de deformare care caracterizează începutul procesului de degradare a structurii, 2)  $\sigma_1$  - tensiunea deformatoare limită după Bingham, care se obține prin extrapolarea por-

țiunii liniare a dependenței  $\frac{d\sigma}{dx} = f(P)$ ; 3)  $\sigma_{max}$  - tensiunea deformatoare care corespunde trecerii dependenței curbiliniare în liniară. Pentru un gradient mic de viteză la tensiuni deformatoare  $P > \sigma_1$  în sistem au loc procese reversibile de destructurare și structurare. La tensiuni deformatoare  $P > \sigma_2$  în sistem predomină procesele de destructurare. Mărimea  $\sigma_{max}$  este o astfel de tensiune la care structura a fost complet degradată.

Pentru caracterizarea curgerii sistemelor structurate, se folosește vâscozitatea efectivă, care se micșorează la mărirea tensiunii deformatoare. La gradienti de viteză foarte mici vâscozitatea efectivă este constantă și maximă, apoi cu mărirea ulterioară a gradientului de viteză ea scade și atinge valoarea minimă la gradienti de viteză mari, când sistemul se caracterizează printr-o orientare maximă a particulelor și printr-o destructurare maximă. Cu cât e mai mare diferența  $\eta_{max}^* - \eta_{min}^*$ , cu atât durabilitatea sistemului este mai mare.

Proprietățile reologice ale sistemului se studiază într-un interval larg al tensiunilor deformatoare și pentru orice valoare a gradientului de viteză  $\eta^*$  poate fi determinată ca inversul pantei curbei  $\frac{d\sigma}{dx} = f(P)$ .

#### IV.II.2. Metode de determinare a vâscozității

Vâscozimetrele capilare sunt cele mai precise aparate de determinare a vâscozității lichidelor atât newtoniene cât și nenewtoniene. Curgerea lichidelor în vâscozimetre are loc fie datorită diferenței de presiune creată de înălțimea coloanei de lichid (figura IV.59, a), fie sub acțiunea unei presiuni exterioare aplicate pe suprafața lichidului dintr-un braț al vâscozimetrului (figura IV.59, b).

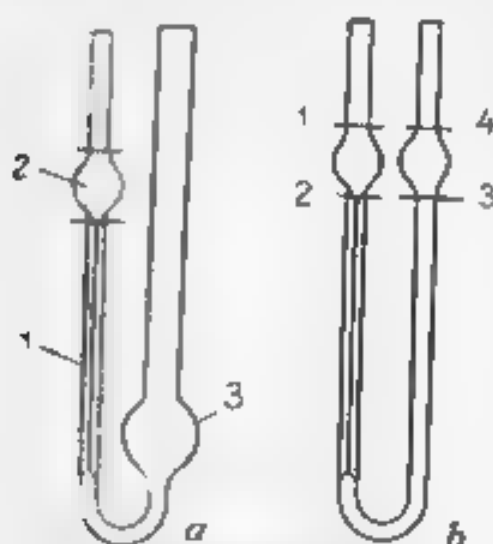


Fig. IV.59 Vâscozimetrele Ostwald (a) și Ubbelohde (b)

Vâscozimetru (figura IV.59, a) este format dintr-un tub de sticlă în formă de U cu două bulbe 2 și 3 unite printr-un tub capilar 1. Prin brațul drept al vâscozimetrului se introduce cu pipeta un volum determinat de lichid, apoi cu un tub de cauciuc lichidul se aspiră până la umplerea bulbei 2 din brațul stâng al aparatului.

Deasupra și de desubtul bulei superioare 2 se găsesc două repere. Viscosimetrul cu lichidul de cercetat se așază strict vertical și se termostatează 15-20 min. după care cu cronometrul se măsoară timpul de scurgere prin capilara a lichidului cuprins între reperele bulei 2. Pentru măsurări precise, viscosimetrul se alege în așa fel, încât timpul de scurgere a lichidului din bula 2 prin capilară să fie între 120 s și 360 s. Scurgerea lichidului prin tubul capilar al viscosimetrului Ostwald are loc sub acțiunea presiunii hidrostatice  $p$  a lichidului, care nu este constantă în timpul măsurărilor și se determină prin formula aproximativă:

$$p = \frac{h_1 - h_2}{2} \rho g \quad (\text{IV } 231)$$

unde  $h = h_2$  — diferența de nivel,  $\rho$  — densitatea lichidului cercetat;  $g$  — accelerația gravitațională

Cunoscând viscozitatea unui lichid etalon  $\eta_0$ , se poate determina viscozitatea lichidului studiat. Pentru aceasta se măsoară timpul de scurgere a volumului cotelat prin capilara viscosimetrului pentru lichidul etalon  $t_0$  și pentru lichidul cercetat  $t_x$ .

Întrucât presiunea hidrostatică  $p$  sub acțiunea căreia lichidul curge prin tubul capilar al viscosimetrului este proporțională cu densitatea lichidului utilizând ecuația lui Poiseuille vom avea

$$\frac{v_x}{v_0} = \frac{t_0 \rho_x}{t_x \rho_0} \quad (\text{IV } 232)$$

Unde  $t_0$  și  $\rho_0$  — densitatea și timpul de scurgere ale lichidului etalon între cotele bulei 2 a viscosimetrului,  $t_x$  și  $\rho_x$  — indici analogi ai lichidului cercetat.

Raportul  $t_x/t_0$  determină viscozitatea cinematică  $v_x$  a lichidului cercetat:

$$v_x = v_0 \frac{t_0}{t_x} \quad (\text{IV } 233)$$

unde  $v_0$  este viscozitatea cinematică a lichidului etalon.

Pentru determinarea viscozității dinamice este necesară cunoașterea densităților  $\rho_0$  și  $\rho_x$  ale lichidului etalon și studiat. Viscositatea dinamică a lichidului studiat se va evalua cu formula.

$$\eta_x = \eta_0 \frac{\rho_x t_x}{\rho_0 t_0} \quad (\text{IV } 234)$$

Viscosimetrul Ubbelohde constă dintr-un tub de sticlă în formă de U având sudată o capilară la un braț. Ambele brațe ale tubului au în partea superioară 2 bule de volume perfect egale, cotate la capetele superioare și inferioare prin semnele circulare 1, 2, 3, 4 (figura IV 59, b). În viscosimetru cu o pipetă se toarnă o cantitate determinată de lichid, astfel încât lichidul să umple bulele pe jumătate. Apoi cu un tub de cauciuc lichidul se aspiră până se ridică cu 2-3 mm deasupra semnului 1 și cu cronometrul se măsoară timpul de scurgere a lichidului de la semnul inferior 3 la

semnul superior 4 Scurgerea lichidului se face sub acțiunea presiunii exterioare  $P_e$ . Presiunea hidrostatică a lichidului poate fi neglijată, ținând cont de faptul că la scurgerea primei jumătăți de volum ea se adaugă la presiunea exterioară, în timp ce la scurgerea celei de a doua jumătăți de volum ea se scade din presiunea exterioară. Instalația pentru crearea presiunii exterioare constă dintr-o sursă de presiune 1, un vas tampon 2 și un manometru cu lichid manometric apa 6. Sursa de presiune prin intermediul robinetelor 3 se unește cu brațul viscozimetruului Ubbelohde de care este sudată capilara (figura IV 60). În prealabil se verifică etanșeitatea instalației. Cu acest scop se închide robinetul 3 care leagă viscozimetrul cu instalația și în sistem se creează presiunea maximă la care se va lucra, apoi instalația se izolează de sursa de presiune și timp de 20 min se urmăresc indicațiile manometrului.

Măsurările se fac în modul următor, prin rotirea robinetului 3 cu trei căi care leagă viscozimetrul cu instalația, se desface viscozimetrul de instalație, creându-se în aceasta presiunea respectivă, care se măsoară la manometru. Robinetul 3 cu trei căi, fiind legat cu atmosfera, dă posibilitatea de a ridica lichidul în viscozimetru la 2-3 mm deasupra semnelor superioare 1. Apoi prin rotirea corespunzătoare a robinetului 3 cu trei căi viscozimetrul se pune în legătură cu instalația și cu cronometrul se determină timpul ridicării lichidului de la semnul 3 la semnul 4. Pentru măsurări precise viscozimetrul și presiunile se aleg în așa mod, încât valoarea timpului  $t$  să fie de cca 120-360 s.

Deoarece volumul lichidului care curge prin capilară este constant, pentru calcule se utilizează ecuația lui Poiseuille sub următoarea formă

$$v = \frac{Q}{t} = \frac{\pi r^4 P_e}{8l\eta} = \frac{k}{\eta} P_e \quad (\text{IV. 235})$$

Unde  $v$  - volumul lichidului care curge într-o unitate de timp,  $P_e$  - presiunea exterioară la care se efectuează măsurarea;  $k = \frac{\pi r^4}{8l}$  - constanta viscozimetruului. Întrucât, practic, se măsoară

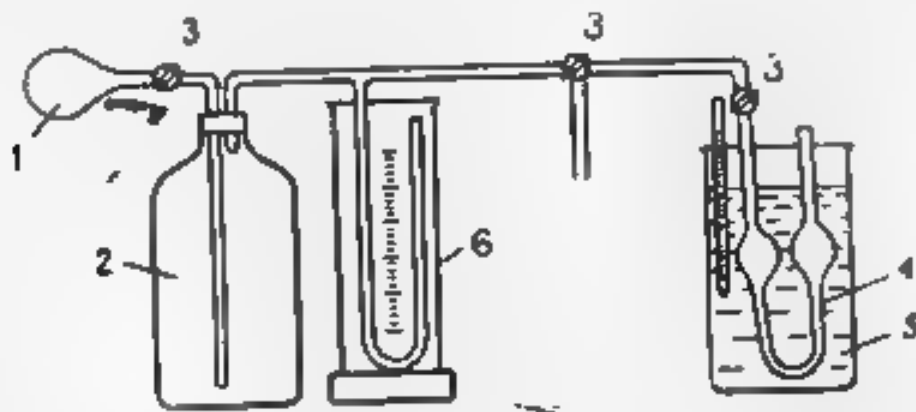


Fig. IV 60 Instalație pentru determinarea variației vitezei de scurgere a lichidului cu presiunea

$t$  — timpul de scurgere a volumului constant  $Q$  de lichid prin capilara viscozimetrelui iar  $v$  este proporțional cu  $\frac{1}{t}$  ecuația (IV.235) se va scrie:

$$\frac{1}{t} = \frac{k'}{\eta} P_e \quad (IV.236)$$

unde  $k' = k/Q$

Pentru un lichid newtonian dependențele  $v = f(P_e)$ ,  $\frac{1}{t} = f(P_e)$  reprezintă drepte care trec prin origine. Pentru un sistem structural dependențele  $v = f(P_e)$ ,  $\frac{1}{t} = f(P_e)$  reprezintă curbe similare cu cele din figura IV.58,2. Alura curbei 2 denota că numai la presiuni superioare lui  $P_B$  se produce curgerea sistemului fiind caracterizată printr-o porțiune linară conform relațiilor

$$v = \frac{k}{\eta'} (P_e - P_B) \quad (IV.237)$$

$$\frac{1}{t} = \frac{k'}{\eta'} (P_e - P_B) \quad (IV.238)$$

unde  $P_B$  — presiunea suplimentară necesară pentru distrugerea structurii;  $\eta'$  — viscozitatea plastică.

Marimea  $P_B$  se obține prin extrapolarea porțiunii liniare a dependențelor  $v = f(P_e)$ ,  $\frac{1}{t} = f(P_e)$ . Tensiunea deformatoare  $\theta_B$ , care reprezintă forța ce acționează tangențial pe o unitate de suprafață, se va calcula cu formula:

$$\theta_B = \frac{P_B}{s} = \frac{P_B \pi r^2}{2\pi r l} = P_B \frac{r}{2l} \quad (IV.239)$$

unde  $r$  — raza capilariei;  $l$  — lungimea ei.

Utilizând manometrul cu apă și măsurând presiunea exterioară  $P_e$  în cm  $H_2O$  în Pa  $\left(\frac{N}{m^2}\right)$  se va calcula cu formula  $P_e =$

98,0665  $h$  (Pa). Prin diferențierea ecuațiilor (IV.237), (IV.238) obținem:

$$dv = \frac{k}{\eta'} dP_e \quad (IV.240,$$

și

$$d\left(\frac{1}{t}\right) = \frac{k'}{\eta'} dP_e \quad (IV.241)$$

de unde

$$\eta' = k \frac{dP_e}{dv} \quad (\text{IV } 242)$$

$$\eta = k \frac{dP_e}{d\left(\frac{1}{t}\right)} \quad (\text{IV } 243)$$

Deci viscozitatea  $\eta'$  se determina din panta porțiunii liniare a curbei  $\frac{1}{t} = f(P_e)$  cu formula

$$\eta' = k' \operatorname{ctg} \alpha \quad (\text{IV } 244)$$

Pentru determinarea constantei  $k'$ , în viscozimetrul Ubbelohde se introduce un lichid newtonian (apa) și se măsoară timpul de curgere a lichidului cuprins între două repere la diferite presiuni. Se trasează dreapta  $\frac{1}{t} = f(P_e)$  și, cunoscând viscozitatea lichidului etalon  $\eta_0$ , din panta dreptei se determină coeficientul  $k'$ :

$$k' = \frac{\eta_0}{\operatorname{ctg} \alpha_0} \quad (\text{IV } 245)$$

Combinând formulele (IV.244) și (IV 245), obținem formula de calcul a viscozității plastice  $\eta'$ , care reprezintă viscozitatea plastică minimă; :

$$\eta' = \eta_0 \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\operatorname{ctg} \alpha_0} \quad (\text{IV.246})$$

Viscozitatea dinamică a apei  $\eta_0$  la 20°C are valoarea  $1,005 \times 10^{-3}$  Pa s, iar la 25°C  $0,893 \cdot 10^{-3}$  Pa s.

## Lucrarea 26

### Verificarea aplicabilității formulei lui Einstein

Scopul lucrării. verificarea aplicabilității formulei lui Einstein la sisteme disperse, determinarea coeficientului  $\alpha$ , a viscozității dinamice și caracteristice.

Utilajul, materialele și reactivii viscozimetrul Ostwald, termostaț, cronometru, flacoane, pipete, latex de polistiren sau soluție coloidală recomandată de profesor.

## Modul de lucru și interpretarea datelor

Cu viscozimetru *Ostwald* se determină viscozitatea dinamică  $\eta$  a soluțiilor coloidale de diferite concentrații, preparate prin diluare din soluția inițială cu fracția de volum a fazei disperse  $\varphi$ . Se determină, de asemenea, și viscozitatea mediului de dispersie  $\eta_0$ . Utilizând formula generală a lui *Einstein*,

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \quad (\text{IV.247})$$

unde  $\alpha$  este coeficientul care depinde de forma particulei fazei disperse, se determina experimental valoarea coeficientului

$$\alpha = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} \quad (\text{IV.248})$$

și se trasează graficul  $\alpha = f(\varphi)$ . Prin extrapolarea dreptei pe axa ordonate, or, se obține viscozitatea intrinsecă (caracteristică)  $[\eta]$

Datele obținute se introduc în tabel

Fracția de volum a fazei disperse $\varphi$	Timpul de scurgere a lichidului prin tubul capilar al viscozimetru $t$	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$ $\frac{N \cdot s}{m^2}$	$\alpha$	$[\eta]$
---	--	--	----------	----------

Dacă soluțiile coloidale cercetate se supun legii lui *Einstein*, atunci coeficientul  $\alpha$  este o mărime constantă pentru valori mici ale lui  $\varphi$ , fiind egal cu viscozitatea intrinsecă  $\alpha = [\eta]$ . Pentru particule sferice  $\alpha = 2,5$ . La creșterea fracției de volum a fazei disperse și în cazul particulelor anizodiametrice,  $\alpha > 2,5$ , iar viscozitatea sistemului este mai mare decât cea prevăzută de ecuația lui *Einstein*. Atunci când la suprafața particulelor fazei disperse se formează straturi de solvatare, de adsorbție sau SDE, se produce o creștere suplimentară a viscozității, ca rezultat al măririi fracției de volum a fazei disperse.

În baza datelor obținute se trag concluzii, se explică cauzele anomaliei viscozității.

## Lucrarea 27

### Studierea viscozității unui lichid structurat prin metoda viscozimetriei capilare

Scopul lucrării: trasarea curbelor de scurgere a unui lichid newtonian și a unui lichid structurat la diferite presiuni aplicate din exterior, determinarea după *Bingham* a viscozității plastice minime și a tensiunii deformatoare ale lichidului structurat

Utilajul, materialele și reactivii viscozimetru (Ubbelohde, instalate pentru crearea presiunii exterioare, cronometru, flacoane, pipete, soluții de gelatină 1%, 0,5%, apă distilată

### Modul de lucru și interpretarea datelor

În viscozimetrul Ubbelohde se toarna întâi apa, apoi soluțiile studiate și se determină timpurile de scurgere a lichidelor prin capilara  $t_0$  și respectiv  $t$  la diferite valori ale presiunii exterioare  $P_e$ . Se trasează graficele  $\frac{1}{t_0} = f(P_e)$  și  $\frac{1}{t} = f(P_e)$  pentru apă și soluțiile de gelatină de diferite concentrații, după care cu formula (IV 246) se determină viscozitatea plastică minimă pentru soluțiile de gelatină. Din graficele  $\frac{1}{t} = f(P_e)$  se determină mărimea presiunii deformatoare  $P_B$  iar cu formula (IV 239) se calculează tensiunea deformatoare  $\theta_B$  pentru soluțiile de gelatină de diverse concentrații.

Datele obținute se introduc într-un tabel de forma

Apa			Concentrațiile soluțiilor de gelatină, %													
			1							0,5						
$P_e, \text{Pa}$	$t, \text{s}$	$\frac{1}{t}, \text{s}^{-1}$	$P_e, \text{Pa}$	$t, \text{s}$	$\frac{1}{t}, \text{s}^{-1}$	$\eta, \text{Pa} \cdot \text{s}$	$P_B, \text{Pa}$	$\theta_B, \text{Pa}$	$P_e, \text{Pa}$	$t, \text{s}$	$\frac{1}{t}, \text{s}^{-1}$	$\eta', \text{Pa} \cdot \text{s}$	$P_B, \text{Pa}$	$\theta_B, \text{Pa}$	$P_e, \text{Pa}$	$t, \text{s}$

Se trag concluzii

## ANEXA

Tabelul I Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{J/m}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{J/m}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{J/m}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{J/m}^2$
10	74,22	17	73,19	24	72,13	35	70,38
11	74,07	18	73,05	25	71,97	40	69,56
12	73,93	19	72,90	26	71,82	45	68,74
13	73,78	20	72,76	27	71,66	50	67,91
14	73,64	21	72,59	28	71,50	55	67,05
15	73,49	22	72,44	29	71,35	60	66,18
16	73,34	23	72,28	30	71,18	70	64,42



**Tabelul 2** Densitățile substanțelor frecvent utilizate ca faze disperse

Substanța	Densitatea $\rho \cdot 10^{-3}$ , kg/m <sup>3</sup>
Sulfat de bariu	4,50
Carbonat de bariu	7,20
Argilă (pură)	3,86
Gelatină	1,34
Co. ofoniu	1,08
Caolin	2,20—2,60
Sticlă de cuarț	2,12
Magnezit	3,00
Crolă	2,40

**Tabelul 3** Proprietățile fizico-chimice ale unor lichide organice frecvent utilizate

Substanța	Masa moleculară	Densitatea (20°C) $\rho \cdot 10^{-3}$ , kg/m <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , J/m <sup>2</sup> , la diferite temperaturi t, °C			
			20	30	40	50
Etanol	46,07	0,789	22,4	21,6	20,7	19,9
Propanol-1	60,10	0,804	23,7	22,9	22,2	21,4
Propanol-2	60,10	0,785	21,3	20,5	19,7	19,0
Butanol-1	74,12	0,810	25,4	24,5	23,6	22,7
Pentanol-1	88,15	0,814	25,8	24,9	24,0	23,2
Pentanol-2	88,5	0,810	24,0	23,0	22,0	21,0
Hexanol-1	102,18	0,819	26,2	25,4	24,6	23,8
Hexenă	86,18	0,659	18,4	17,4	16,3	15,3
Toluen	92,14	0,867	28,5	27,3	26,1	24,9
Cloroform	119,38	1,498	27,3	26,0	24,7	23,4
		(15°C)				
Tetraclorura de carbon	153,82	1,595	27,0	25,8	24,6	23,4
Acid acetic	60,05	1,049	27,6	26,6	25,6	24,6
Acetonă	58,08	0,791	24,0	22,9	21,8	20,7

**Tabelul 4** Parametri energetici ai suprafeței superficiale a unor lichide la temperatura de 298 K

Substanța	$\epsilon \cdot 10^3$ , J/m <sup>2</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , J/m <sup>2</sup>	$q_s \cdot 10^3$ , J/m <sup>2</sup>
Hexan	49,5	18,41	31,09
Octan	48,4	21,78	26,62
Etanol	46,4	22,03	24,37
Octanol-1	50,8	27,53	23,27
Acid acetic	55,9	27,79	28,11
Acid butiric	54,5	26,74	27,74
Etilamină	48,1	20,40	27,70
Propilamină	50,4	22,40	28,00
Apă	118,1	71,95	46,16
Mercur	542,0	473,50	68,50

**Tabelul 5** Concentrația critică de micelare a agenților activi de suprafață în soluții apoase

AAS	Formula	CCM, mol/l
<i>Agente tensioactive anionice</i>		
Decanoat de sodiu	$C_9H_{19}COONa$	$9,4 \cdot 10^{-2}$
Dodecanoat de sodiu	$C_{11}H_{23}COONa$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Miristat de sodiu	$C_{13}H_{27}COONa$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Oleat de sodiu	$C_{17}H_{33}COONa$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Dodecilsulfat de sodiu	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
Tetradecilsulfat de sodiu	$C_{14}H_{29}SO_3Na$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Dodecilsulfonat de sodiu	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
n-Dodecylbenzensulfonat de sodiu	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
<i>Agente tensioactive cationice</i>		
Clorură de dodecilamoniu	$C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$	$5 \cdot 10^{-3}$
Clorură de tetradecilamoniu	$C_{14}H_{29}NH_3^+Cl^-$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Clorură de dodecilmetilamoniu	$C_{12}H_{25}CH_3NH_3^+Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Clorură de dodecildimetilamoniu	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2NH_3^+Cl^-$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Clorură de dodeciltrimetilamoniu	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Cl^-$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Clorură de dodecilpiridiniu	$C_{12}H_{25}NC_5H_5^+Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
<i>Agente tensioactive neionogene</i>		
Esterul dodeclic al tetraetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Esterul dodeclic al hexaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
Esterul dodeclic al octaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
Esterul dodeclic al dodecaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

**Tabelul 6** Numarul de agregare și masa micelară a AAS în soluții apoase

AAS	Masa micelară	Num. de agreg.	Metoda de determinare
Decilsulfat de sodiu	13000	50	Metoda conductometrică
Dodecilsulfat de sodiu	17800	62	Metoda conductometrică
	23200	80	Prin măsurarea tensiunii superficiale
Dodecilsulfonat de sodiu	25600	89	Metoda conductometrică
	24700	54	Prin măsurarea tensiunii superficiale
Laural de potasiu	11900	50	Metoda conductometrică
n-Dodecylbenzilsulfonat de sodiu	8200	24	Metoda conductometrică
Clorură de dodecilamoniu	12300	55	Metoda conductometrică
Clorura de dodeciltrimetilamoniu	18600	64	Metoda conductometrică
Esterul dodeclic al nonaetiletilenglicolului	38500	63	Metoda conductometrică
Esterul dodeclic al dodecaetilenglicolului	32000	45	Metoda conductometrică

## BIBLIOGRAFIE

1. Chifu E. Chimie coloidală. București, 1969
2. Tilenchi S. Chimie coloidală. București, 1964
3. Erdoy-Cruz Tibor, Schay Géza. Chimia fizică teoretică. București, 1957.
- Vol. 1
4. Erdoy-Cruz Tibor, Schay Geza. Chimie fizică teoretică. București, 1958
- Vol. 2
5. Mădălin Iue, Ceatăreanu Dumitru M. Cursul colozilor și suprafețelor Metode experimentale. București, 1976
6. Fridlsherg D. A. Kurs koloidnoi himii. Izd. 2-oe. L., 1984
7. Șciukin E. D., Pertov A. V., Amelina E. A. Koloidnaya himia. M., 1982
8. Volujki S. S. Kurs koloidnoi himii. Izd. 2-oe. M., 1975
9. Frolov Ia. G. Kurs koloidnoi himii. M., 1982
10. Seludko A. D. Koloidnaya himia. Izd. 2-oe. M., 1984.
11. Carmen Sabău. Schimbări ionice. Teoria și aplicație sale în chimia analitică. București, 1967.
12. Laboratornăe raboti i zadaci po koloidnoi himii. Pod red. Ia. G. Frolova A. S. Grodškogo M., 1986.
13. Praktikum po koloidnoi himii. Elektronnoe mikroskopii. / Pod red. S. S. Volujkogo, R. M. Pamei M., 1974.
14. Putnoca I. N. Rukovodstvo k praktičeskimi zaničaniam po koloidnoi himii. Izd. 4-oe. M., 1961
15. Grigora, O. N. Karpova I. F., Kozmina Z. P., Tihomolova K. P. Fridlsherg D. A., Cernobereșchi Ia. M. Rukovodstvo k praktičeskimi rabotam po koloidnoi himii. Izd. 2-oe. M., L., 1964
16. Lucrări practice de chimie fizică / Sub red. A. Dorabalska. București, 1958
17. Hurduc N., Gdochian L. Fizico-chimia stării coloidale și macromoleculare. Lucrări practice. Iași, 1977
18. Praktikum po koloidnoi himii. Pod red. I. S. Lavrova. M., 1983
19. Alcazov B. V. Praktikum po himii poverhnosnab iavlenii i adsorbții. M., 1973
20. Mejenăl Ia. F. Laboratornăe praktikum po fiziceskoj i koloidnoi himii. M., 1959
21. Praktikum po fiziceskoj himii / Pod red. I. V. Kudreșova. Izd. 4-oe. M., 1986
22. Praktičeskie raboti po fiziceskoj himii. C. IV / Pod red. Ia. I. Gherasimova. M., 1962
23. Mădălin Iue. Praktikum po fiziceskoj koloidnoi himii. Meusek, 1974
24. Poltorak O. M. Termodinamika v fiziceskoj himii. M., 1991

## INTERPRETAREA DATILOR EXPERIMENTALE

### 1.1. Erori în măsurătorile fizico-chimice

Lucrările practice de chimie fizică au ca scop obținerea valorilor numerice ale unor mărimi fizico-chimice. Aceste valori se pot obține prin determinări experimentale directe sau prin calcule.

Din cauza imitării preciziei aparatelor de măsură și a metodelor utilizate precum și din alte cauze care intervin în procesul de măsurare, nu se poate niciodată măsura exact valoarea unei mărimi fizice. Diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată a mărimei se numește eroare de măsurare. Timpul de eroare depinde de cauzele care au generat-o.

1. Tipuri de erori. Unele erori sunt sistematice, altele sunt întâmplătoare.

de erori. Aceste erori pot fi împărțite în două clase:

- erori constante sau sistematice;
- erori întâmplătoare sau accidentale.

Erorile din prima clasă apar din cauza folosirii sculelor gradate imperfecte sau din cauza distorsionării instrumentelor de măsurare, care se neglijază în măsura în care sunt mici. Aceste erori sunt sistematice și se pot evita sau cunoaște cauzele erorilor sistematice și se pot corecta sau cel puțin se poate face o corecție empirică pentru a elimina efectul lor. Erorile constante pot fi detectate de obicei dacă nu se face o măsură repetată și se observă că rezultatele sunt diferite de cele așteptate. Aceste erori pot fi evitate prin utilizarea de metode mai precise de măsurare sau prin utilizarea de metode mai precise de măsurare.

Erorile accidentale se produc din cauza fluctuațiilor în măsurare, repetate efectuate aparaturii aceleasi condiții. Aceste erori se datoresc unor factori perturbatori care se pot controla prin experimentul de măsurare. Valorile erorilor accidentale dintr-o singură observație nu pot fi presupuse însă media erorilor accidentale într-o serie mare de observații este aproximativ zero.

Presupunem o cantitate care are de măsurat și care urmează să fie măsurată a cărei valoare reală o notăm cu  $\mu$ . În general, măsurătoarea se repetă de  $n$  ori, obținându-se:

$$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$$

valorii pentru aceeași cantitate. Dacă notăm eroarea constantă cu  $b$  și eroarea accidentală pentru diferite măsurători cu  $e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_n$ , atunci:

$$x_1 = \mu + b + e_1$$

$$x_2 = \mu + b + e_2$$

$$\vdots$$

$$x_n = \mu + b + e_n$$

Adunând cele  $n$  ecuații și împărțind prin  $n$ , obținem:

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{n\mu}{n} + \frac{nb}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n}$$

adică

$$x = \mu + b + e$$

în care

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{și} \quad \bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n}$$

$\bar{x}$  și  $\bar{e}$  fiind medii aritmetice ale măsurătorilor și, respectiv, erorilor accidentale. Acum este necesar să facem distincție între exactitate și precizie.

2. **Exactitate și precizie.** Exactitatea unei măsurători sau observații se măsoară prin abaterea observației de la valoarea reală, adică prin

$$x_i - \mu = b + e_i$$

pentru o observație  $i$  oarecare. Precizia unei măsurători, pe de altă parte, se află prin valoarea cu care se abate măsurătoarea de la media tuturor observațiilor, adică prin

$$x_i - \bar{x} = e_i - \bar{e} \approx e_i$$

deoarece după cum s-a remarcat mai sus,  $\bar{e} \approx 0$ . Astfel o măsurătoare de înaltă precizie implică o mare exactitate numai când eroarea sistematică este neglijabilă, adică când  $b=0$ . Evident o mare exactitate implică întotdeauna o mare precizie. De aceea o măsurătoare precisă nu este în mod necesar o măsurătoare exactă însă o măsurătoare exactă trebuie să fie în același timp și precisă.

3. **Metode de evaluare a erorilor** Metodele statistice sunt cele mai adecvate pentru a evalua precizia rezultatelor experimentale. Când se examinează un număr mare de măsurători reproducibile se vede că ele se plasează în jurul mediei aritmetice a seriei de măsurători, cu densitatea cea mai mare în jurul mediei propriu zise, scăzând repede când valorile diferă mai mult. În multe situații, distribuția măsurătorilor este simetrică față de media calculată și este cunoscută ca o distribuție normală.

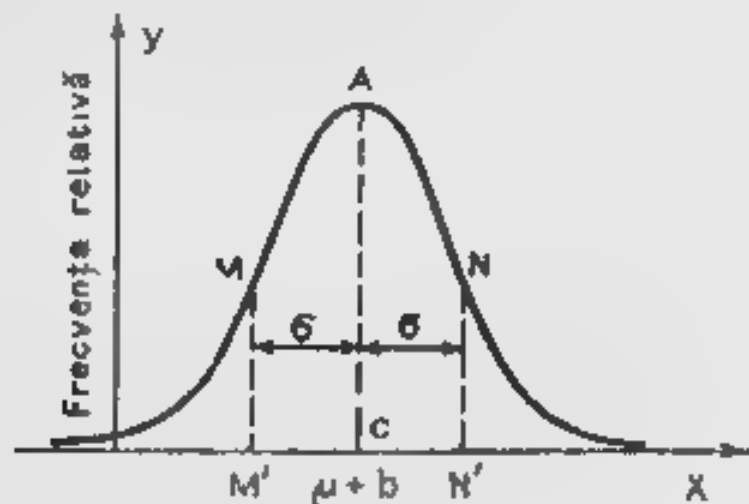


Fig. 1.a. Frecvența relativă a valorilor

Figura 1 a arată frecvența relativă a valorilor unei măsurători care este normal distribuită.  $C$  este centrul distribuției, adică valoarea aproximativă în jurul căreia se plasează toate măsurătorile. Pentru măsurătorile a căror valori reale sunt  $\mu$  și în care există o eroare constantă (simetrică)  $b$  centrul distribuției este în  $x = \mu + b$ . Acest punct este numit mediana populației. Când eroarea constantă este îndepărtată din toate măsurătorile mediana de populație coincide cu valoarea reală  $x = \mu$ .  $M$  și  $A$  sunt două puncte de inflexiune pe curba normală și sunt situate la  $x = \mu - \sigma$  și  $x = \mu + \sigma$  și  $M/C = A/C$ .  $\sigma^2$  se numește varianța populației iar  $\sigma$  denotă standard a populației. Evident  $\sigma$  măsoară abaterea distribuției față de valoarea medie la punctele de inflexiune față de centrul distribuției.

Ecuația unei distribuții normale a cărei medie este  $\mu$  și a cărei varianță este  $\sigma^2$  este dată de

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}, -\infty < x < +\infty$$

Cei doi parametri specifici compun distribuția. În acest caz se pune problema să evaluăm  $\mu$  și  $\sigma^2$  din  $n$  observații  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Se poate arăta că pentru o distribuție normală mediana populației  $\mu$  este evaluată cel mai bine prin mediana aritmetică a probei, adică prin

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Varianța  $\sigma^2$  poate fi evaluată foarte bine prin:

$$S^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

unde  $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$  — suma pătratelor abaterilor citirilor de la valoarea medie,

$n-1$  — numărul gradelor de libertate în seria de  $n$  citiri.

Pentru calcul este mai convenabil să se facă uz de identitatea

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}$$

pentru a calcula  $S^2(x)$ . Astfel abaterea standard se evaluează din

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{n-1}}$$

Dacă avem o măsurătoare  $x$  care este normal distribuită cu mediana  $\mu$  și varianța  $\sigma^2$  putem exprima măsurătoarea în funcție de numărul de abateri standard  $u$  pornind de la această diferență de medie. Astfel:

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

în care  $u$  se numește abaterea normală standard corespunzătoare lui  $x$ . Se poate dovedi că variabila accidentată este normal distribuită cu mediana zero și varianța egală cu unitatea, după cum se arată în figura 2, a.

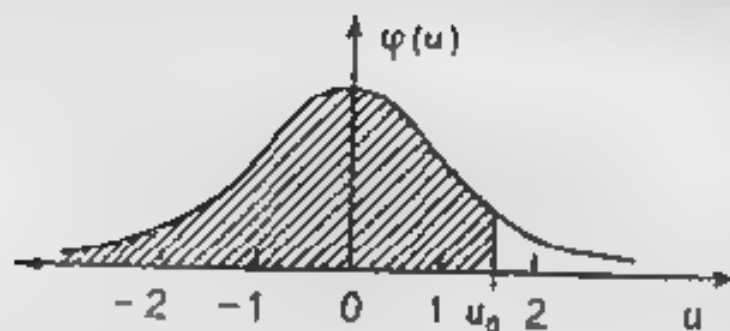


Fig. 2.a Distribuția normală standard

Ecuația distribuției normale standard este dată de:

$$\phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}$$

în care  $-\infty < u < +\infty$ .

Suprafața din stânga ordonate, pentru  $u = u_0$  este reprezentată prin

$$\Phi(u_0) = \int_{-\infty}^{u_0} \phi(u) du = \int_{-\infty}^{u_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du$$

Valoarea lui  $\Phi(u_0)$  dă posibilitatea ca  $u$  să fie mai mic sau, ceea ce este mai folositor, probabilitatea ca măsurătoarea  $x$  să fie mai mică sau egală cu  $\mu + u_0\sigma$  adică egală cu valoarea medie plus abaterile standard  $u_0$ . Valorile lui  $\Phi(u)$  sunt prezentate în tabelul 1, a se prezintă doar un mic extras)

Din simetria curbei normale și faptul că suprafața totală de sub curbă este egală cu unitatea, reiese că

$$\Phi(-u) = 1 - \Phi(u)$$

Când abaterea standard  $\sigma$  este exact cunoscută, putem folosi tabelul de mai sus, pentru a face următoarele afirmații.

$$\text{Prob}(-1.96 \leq u \leq +1.96) = \text{Prob}(\mu - 1.96\sigma \leq x \leq \mu + 1.96\sigma) = 0.95$$

adică în medie 95% din citiri trebuie să se afle în domeniul  $\mu - 1.96\sigma$  și  $\mu + 1.96\sigma$ , sau numai 1 din 20 de citiri trebuie să rămână în afara acestor limite.

$$\text{Prob}(u > 1.64) = \text{Prob}(x > \mu + 1.64\sigma) = 1 - 0.95 = 0.05$$

Această afirmație înseamnă că în medie numai 1 citire din 20 întrece  $\mu + 1.64\sigma$ .

Tabelul 1 a Valorile lui  $\Phi(u)$  în funcție de numărul abaterii standard  $u$

$u$	$\Phi(u)$
1,00	0,8413
1,28	0,9000
1,64	0,9500
1,96	0,9750
2,33	0,9900
2,58	0,9950
3,09	0,9990
3,29	0,9995

**Tabelul 2.a. Puncte procentuale în distribuția t**

Nr. de grade de libertate	Probabilitatea unei abateri mai mari ca t				
	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	63,66	31,82	12,71	6,31	3,08
3	5,84	4,54	3,18	2,35	1,64
5	4,03	3,36	2,57	2,01	1,48
10	3,17	2,76	2,23	1,81	1,37
20	2,85	2,53	2,09	1,72	1,52
120	2,62	2,36	1,98	1,66	1,29
	2,58	2,33	1,96	1,64	1,28

$\text{Prob} (u < -3 \cdot 9) = \text{Prob}(x < \mu - 3,09\sigma) = 1 - 0,9990 = 0,001$ . Această înseamnă că în medie numai o citire din 100 trebuie să fie mai mică decât  $\mu - 3,09\sigma$ . În felul acesta pot fi detectate citirile eronate verificând câte abateri standard se află în afara mediei. Deoarece numai o observație din 100 trebuie să intreacă  $\mu + 3,09\sigma$  sau să fie mai mică decât  $\mu - 3,09\sigma$ , aceasta reprezintă un criteriu foarte folositor.

Însă ne interesează obșnuit media a  $n$  determinări și nu determinările individuale. Frecvent avem nevoie să cunoaștem cât de precis am determinat valoarea reală pe baza mediei aritmetice  $\bar{x}$ . Aceasta conduce la a considera distribuția mediei. Când citirile individuale ale  $x$  sunt normal distribuite cu valoarea medie  $\mu$  și varianța  $\sigma^2$ , media aritmetică  $\bar{x}$  a  $n$  determinări este, de asemenea, normal distribuită în jurul aceleiași medii  $\mu$  însă cu varianța  $\sigma^2/n$ . Abaterrea standard a mediei probei este astfel  $\sigma/\sqrt{n}$ . Pentru ca 95% din valori să se găsească pe media reală când abaterea standard  $\sigma$  este cunoscută, calculăm

$$\bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Utilizând aceste limite media reală  $\mu$  se afla în domeniul  $\bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$  pentru aproximativ 95 valori din 100. Asemănător 99% limite de precizie pentru  $\mu$  sunt date de expresia

$$\bar{x} \pm 2,58 \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

iar riscul ca media reală  $\mu$  să se afle în afara acestor limite este de 1%.

4. Verificări bazate pe distribuția t. În practică rareori cunoaștem valoarea  $\sigma$  cu suficientă precizie pentru a utiliza abaterea normală  $\mu$ . Problema care se pune în acest caz este ca, din observațiile

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

în care  $n$  este un număr întreg, de obicei între 2 și 10, limitele să se găsească pe valoarea medie reală  $\mu$ . Aceasta se poate face cu ajutorul așa-numitei distribuții t.

Când se înlocuiește  $\sigma$  în  $(\bar{x} - \mu) / \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right]$  cu  $S(x)$ , expresia devine  $(\bar{x} - \mu) / (S / \sqrt{n})$ .

În cazul dat există o incertitudine în numitorul acestei expresii, deoarece  $S$  se bazează pe  $n$  observații, care conțin erori accidentale. Se poate arăta că  $(\bar{x} - \mu) / (S / \sqrt{n})$  are o distribuție t cu  $(n-1)$  grade de libertate, când citirile fac parte dintr-o distribuție normală. Diferite puncte procentuale pentru t au fost tabelate pentru diverse numere de grade de libertate. Un extras din datele tabelate pentru t este dat în tabelul 2, a.



Când avem  $n$  cazuri

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

care sunt normal distribuite, trebuie să calculăm media aritmetică

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

și varianța probei

$$S^2 = \frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}$$

și deci eroarea standard

$$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

Abateră valorii medii a probei  $\bar{x}$  de la valoarea mediei reale  $\mu$  este atunci exprimată în funcție de eroarea standard calculată  $S(\bar{x})$  considerând un factor  $t$  care se bazează pe  $(n-1)$  grade de libertate, de exemplu  $t_{n-1} = \frac{\bar{x} - \mu}{S(\bar{x})}$ .

Tabela de mai sus se poate folosi pentru a face următoarele afirmații: Prob[ $t = (\bar{x} - \mu) / S(\bar{x}) > 2.01 = 0.05$ ] când media se bazează pe 6 cazuri, de exemplu

$$P[\bar{x} > \mu + 2.0 \cdot S(\bar{x})] = 0.05$$

care înseamnă că valoarea medie a probei bazată pe 6 cazuri va înfringe media reală cu mai mult de 2.0 erori standard numai o dată din 20 de cazuri.

Pentru o încredere de asemenea 95% vom avea precizie pentru media reală din

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(P=0.025) S(\bar{x})$$

sau 99% limite de precizie din

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(P=0.005) S(\bar{x})$$

**Exemplu** Presupunem șase determinări ale unei oarecare cantități ale căror rezultate sunt 4.71; 4.69, 4.73, 4.70; 4.68, 4.74.

Putem folosi asemenea date pentru a evalua valoarea reală a cantității măsurate împreună cu limitele de precizie dacă presupunem că nu există nici o eroare sistematică. Vom utiliza datele de mai sus pentru a ilustra acest caz.

Deoarece evaluarea preciziei măsurătorilor se bazează pe variabilitatea reală a măsurătorilor îndepărtarea unei constante din toate măsurătorile în scopul simplizării rezultatelor nu va afecta abaterea standard sau eroarea standard. Scădem 4.68 din toate măsurătorile, deși și 4.69 sau 4.70 ar fi tot așa de bine. Cele șase măsurători ale lui  $x$  se simplifică prin transformarea

$$y = x - 4.68$$

la 0.03, 0.01, 0.05, 0.02, 0.00, 0.06.

$$n=6$$

$$\bar{y} = 0.17, \quad s = \frac{\sum y}{n} = \frac{0.17}{6} = 0.0283$$

$$\sum y^2 = 0.0075, \quad \frac{(\sum y)^2}{n} = \frac{(0.17)^2}{6} = \frac{0.0289}{6} = 0.004817$$

Varianța probei:

$$S^2(x) = \frac{\sum y^2 - (\sum y)^2/n}{n-1} = \frac{0.0015 - 0.001817}{5} = \frac{0.002683}{5} = 0.0005366 = S^2(x)$$

abaterea standard a unei singure citiri este:

$$S(x) = \sqrt{0.0005366} = 0.0232$$

Eroarea standard  $S(\bar{x})$  este dată de:

$$S(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.0232}{\sqrt{6}} = \frac{0.0232}{2.449} = 0.00947$$

$$x = 4.68 \pm y = 4.68 \pm 0.283 = 4.7083$$

95% limite de precizie pentru valoarea medie reală sunt date de:

$$x \pm t_{\alpha-1}(P=0.025)S(\bar{x})$$

de exemplu:

$$4.7083 \pm t_5(P=0.025) \cdot 0.00947 = 4.7083 \pm 2.57 \cdot 0.00947 = 4.7083 \pm 0.0243 = 4.6840 \text{ și } 4.7326$$

Valoarea reală se evaluează ca fiind 4,708 cu o precizie de 95% în domeniul de valori 4,684 și 4,733.

Vom considera acum cazul când avem la dispoziție două serii de citiri pentru o oarecare cantitate. Numărul de citiri din fiecare serie nu trebuie să fie egal. Rezultatele le putem nota după cum urmează

$$\begin{aligned} x_1, x_2, \dots, x_m \\ y_1, y_2, \dots, y_n \end{aligned}$$

În care avem  $m$  citiri în prima serie și  $n$  citiri în cea de a doua. Rezultatele le putem obține măsurând aceeași cantitate prin două metode diferite. În acest caz apar două întrebări, la care trebuie să se dea răspuns:

- Eroarea este aceeași în ambele serii de date?
- Cele două serii de date au aceeași valoare medie?

În primul rând, se calculează valoarea medie și varianța pentru ambele serii separat, astfel pentru prima serie:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{m}, S^2(x) = \frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/m}{m-1}$$

a doua serie

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}; S^2(y) = \frac{\sum y^2 - (\sum y)^2/n}{n-1}$$

Pentru a verifica dacă erorile sunt aceleași pentru ambele serii de date considerăm raportul dintre varianța mai mare și cea mai mică. Raportul

$\frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}$  prezintă o distribuție  $F$  cu  $v_1$  și  $v_2$  grade de libertate. Scriem

$$F_{v_1, v_2} = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}$$

unde  $v_{1(2)}$  — numărul de grade de libertate pentru  $S_{\max(\min)}^2$

**Tabelul 3.a.** Valorile critice ale distribuției  $F$  bazate pe un grad de probabilitate de 5%

$V_2/V_1$	$F_{V_1, V_2}$						
	1	2	3	4	5	6	7
1	648	800	864	900	922	937	969
2	38,5	39,0	39,2	39,2	39,3	39,3	39,4
3	17,4	16,0	15,4	15,1	14,9	14,7	14,4
4	12,2	10,7	9,68	9,60	9,36	9,20	8,84
5	10,0	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,62
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,46

În tabelul 3.a se dau câteva valori critice pentru  $F$ . Când raportul  $F$  calculat întrece valoarea totală corespunzătoare putem presupune ca cele două varianțe sunt mult diferite pentru gradul de probabilitate de 5%. Vom face comparația numai în cazul când cele două serii de date au aceeași precizie, adică când raportul  $F$  calculat nu este semnificativ. În acest scop avem două evaluări independente ale accelerației variabile  $\sigma^2$ :  $S^2(x)$  pentru  $m-1$  grade de libertate și  $S^2(y)$  pentru  $n-1$  grade de libertate. Cele două evaluări ale varianței pot fi combinate, pentru a obține una singură, și anume

$$S^2 = \frac{(m-1)S^2(x) + (n-1)S^2(y)}{m+n-2} = \frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/m + \sum y^2 - (\sum y)^2/n}{m+n-2}$$

Eroarea standard a diferenței dintre cele două valori medii experimentale este dată de

$$S(\bar{x} - \bar{y}) = \sqrt{S^2 \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)}$$

Dacă valoarea calculată a lui  $t_{m+n-2}(P=0,025)$  întrece valoarea tabelată, înseamnă că cele două medii sunt diferite la un grad de probabilitate de 5%. Mai jos se da un exemplu pentru a ilustra succesiunea calculelor matematice.

**Exemplu** O oarecare cantitate a fost determinată prin două metode diferite. Rezultatele sunt prezentate mai jos

metoda 1: 30,01, 30,00, 30,03, 30,04, 30,01; 30,03

metoda 2: 30,07, 30,04; 30,06; 30,05, 30,08

Pentru a simplifica calculul, vom scădea 30 din toate citirile înainte de a începe calculul. Transformările sunt

$$u = x - 30,00$$

$$v = y - 30,00$$

#### Metoda 1

$$m=6, \quad \sum (u - \bar{u})^2 = \sum u^2 - \frac{(\sum u)^2}{m}$$

$$\sum u = 0,12$$

$$\bar{u} = 0,02$$

$$\sum u^2 = 0,0036$$

$$\frac{(\sum u)^2}{m} = \frac{(0,12)^2}{6} = 0,0024$$

$$\sum (u - \bar{u})^2 = 0,0036 - 0,0024 = 0,0012$$

$$S^2(u) = \frac{0,0012}{6-1} = 0,00024 = S^2(x)$$

## Metoda 2:

$$n=5$$

$$\Sigma y = 0,30$$

$$\bar{y} = 0,06$$

$$\Sigma x^2 = 0,0190$$

$$\frac{(\Sigma y)^2}{n} = \frac{(0,30)^2}{5} = 0,0180$$

$$\Sigma (y - \bar{y})^2 = \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n} =$$

$$0,0190 - 0,0180 = 0,0010$$

$$S^2(y) = \frac{0,0010}{5-1} = 0,00025 = S^2(y)$$

Se obține o valoare mai mică pentru varianța, decât metoda 1, deoarece se bazează pe patru grade de libertate. De aceea  $S^2(y)$  se împarte la  $S^2(x)$  și se obține raportul

$$F_4 = \frac{S^2(y)}{S^2(x)} = \frac{0,00025}{0,00024} = 1,04$$

Deoarece  $F_{4,5}$  este mai mic decât  $F_{4,5}(P=0,05)=7,39$ , nu există nici o dovadă că cele două metode prezintă precizii diferite. Valoarea combinată a varianței

$$S^2 = \frac{0,0012+0,0010}{6+5-2} = \frac{0,0022}{9} = 0,000244$$

Eroarea standard a diferenței dintre valorile medii ale celor două metode este dată de

$$S(\bar{x} - \bar{y}) = \sqrt{S^2 \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)} = \sqrt{0,000244 \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{5} \right)} = \sqrt{0,000089628}$$

Pentru a verifica importanța diferenței dintre  $x$  și  $y$ , calculăm

$$t_{m+n-2} = \left| \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S(\bar{x} - \bar{y})} \right|, t_9 = \frac{0,040}{0,00947} = 4,22 >$$

$$t_{5-5-2} = \left| \frac{30,02 - 30,06}{0,00947} \right| > t_9(P=0,025) = 2,26$$

Deoarece  $t_9$  întrece valoarea tabelată a lui  $t_9(P=0,025)=2,26$ ,  $\bar{x}$  și  $\bar{y}$  sunt mult diferite.

Valoarea medie în metoda 2 este cu 0,040 mai mare decât în metoda 1 în limitele de precizie de 95%.

$$0,040 \pm t_9(P=0,025) S(\bar{x} - \bar{y}) = 0,040 \pm 2,26 \times$$

$$\times 0,00947 = 0,040 \pm 0,021 = 0,019 \text{ și } 0,061$$

**5. Transformarea liniară** În multe lucrări se observă existența unei variații  $y$  la  $n$  valori discrete ale unei variabile independente  $x$ . Cele  $n$  perechi de citiri pot fi notate în felul următor:

$$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$$

Adesea este necesar să obținem o relație dintre  $x$  și  $y$ , când ea există. În primul rând, trebuie întotdeauna să se reprezinte cele  $n$  puncte pe un grafic. Din grafic în general se poate vedea dacă cele două variabile sunt corelate sau nu, și când sunt corelate, dacă relația este liniară sau nu. Când relația dintre  $x$  și  $y$  nu este liniară, relația dintre limita erorilor experimentale frecvent se reprezintă printr-un polinom de forma

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_px^p$$

în care  $p$  este un număr întreg mic. Dacă folosim relația

$$a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_p x_i^p$$

pentru a presupune  $y_i$ , eroarea va fi

$$y_i - (a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_p x_i^p) = e_i$$

Constantele  $a_0, a_1, \dots, a_p$  din polinomul de gradul  $p$  sunt așe în așa fel încât suma pătratelor diferențelor să fie minimă

$$S = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2 - \dots - a_p x_i^p)^2$$

Când  $S$  este minim

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial S}{\partial a_p} = 0$$

Aceste  $(p+1)$  ecuații cu  $(p+1)$  necunoscute pot fi rezolvate ca un set de ecuații liniare simultane pentru a obține valorile

$$a_0, a_1, \dots, a_p$$

Metoda de evaluare de mai sus reprezintă un caz al metodei celor mai mici pătrate.

Metoda de mai sus va fi exemplificată pentru cazul simplu când  $x$  și  $y$  sunt corelați linear prin ecuația

$$y = a_0 + a_1 x$$

În acest caz

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = \sum_{i=1}^n -2(y_i - a_0 - a_1 x_i)$$

și

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^n -2x_i(y_i - a_0 - a_1 x_i)$$

Egalând fiecare derivată cu zero, împărțind ambele părți cu  $-2$  și sistematizând, obținem

$$na_0 + \sum_{i=1}^n x_i a_1 = \sum_{i=1}^n y_i$$

$$\sum_{i=1}^n x_i a_0 + \sum_{i=1}^n x_i^2 a_1 = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

Din date este necesar să se calculeze:

$$\sum_{i=1}^n x_i, \quad \sum_{i=1}^n y_i, \quad \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

Aceste valori se introduc în cele două ecuații și se determină  $a_0$  și  $a_1$ . Soluțiile acestor ecuații pot fi exprimate sub forma

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i / n}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 / n}$$

și  $a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$

Valorile lui  $a_0$  și  $a_1$  se introduc în ecuația  $y = a_0 + a_1 x$  pentru a obține dreapta cea mai probabilă pentru evaluarea lui  $y$  în funcție de  $x$ .

Această ecuație este cunoscută ca ecuația de regresie linară a lui  $y$  din  $x$ . Valoarea  $a_1$  se referă la coeficientul de regresie linară a lui  $y$  din  $x$  și este calculată ca panta dreptei, adică măsura variației valorii  $y$  pe unitatea de variație a lui  $x$ .

Când cele  $x$  măsurători sunt fără erori și ordonatele  $y$  sunt normal distribuite în jurul dreptei cu variația egală cu  $\sigma^2$ , pentru fiecare valoare a lui  $x$  se poate evalua  $\sigma^2$  cu relația

$$S^2 = \frac{\left( \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right) - \frac{[\sum xy - (\sum x \sum y) / n]^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}}{n - 2}$$

Folosind  $S^2$ , putem corela 95% limite de precizie cu gradientul evaluat  $a_1$ , calculând

$$a_1 \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\left( \frac{S^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n} \right)}$$

unde  $a_0$  reprezintă intersecția dreptei cu axa  $x$  95% limite de precizie pot fi corelate cu  $a_0$  calculând

$$a_0 \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\left[ S^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n} \right) \right]}$$

În scopul evaluării lui  $y$  pentru o oarecare valoare  $x_0$ , de exemplu  $x$ , putem utiliza dreapta cea mai probabilă înlocuind  $x = x_0$  în ecuația  $y = a_0 + a_1 x$ , obținem  $y = a_0 + a_1 x_0$ . Cele 95% limite de precizie se obțin pe baza acestei evaluări din

$$(a_0 + a_1 x_0) \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\left[ S^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n} \right) \right]}$$

Vom ilustra cele relatate până acum cu ajutorul unui exemplu. Folosind cinci perechi de citiri pentru care trebuie să evaluăm o ecuație linară ce corelează cele două valori  $x$  și  $y$ , respectiv  $y$  în funcție de  $x$

$x$	0,04	0,36	0,41	0,42	0,44
$y$	117	96	90	88	86

În primul rând, se reprezintă grafic datele pentru a vedea care este tipul de relație dintre  $x$  și  $y$ , după cum se arată în figura 3,a

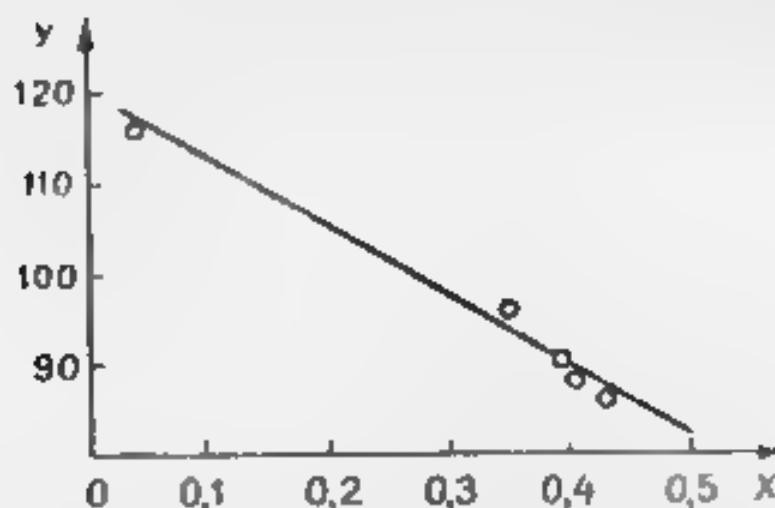


Fig. 3a. Scăderea liniară a lui  $y$  în funcție de  $x$

Relația dintre  $x$  și  $y$  este aproximativ liniară. Pentru a evalua ecuația  $y = a_0 + a_1x$ , considerăm:

$$n=5; \Sigma x=1,67; \Sigma y=477$$

$$\Sigma x^2=0,06693; \Sigma xy=150,318$$

$$\frac{(\Sigma x)^2}{n} = 0,55778; \quad \frac{\Sigma x \Sigma y}{n} = 159,318$$

$$\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n} = 0,11152; \quad \Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n} = -8,378$$

$$\Sigma y^2 = 46145$$

$$\frac{(\Sigma y)^2}{n} = 15505,8; \quad \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n} = 9,6$$

$$a = \frac{\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y / n}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n} = \frac{-8,378}{0,11152} = -75,16$$

și

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} = \frac{477}{5} - (-75,16) \frac{1,67}{5} = 95,4 + (75,16 \cdot 0,334) = 120,5$$

Astfel, dreapta cea mai adecvată pentru evaluarea lui  $y$  în funcție de  $x$  este dată de relația

$$y = 120,5 - 75,16x$$

Varianța reziduală se calculează cu ajutorul relației.

$$S^2 = \left[ \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n} - \frac{(\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y / n)^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n} \right] / (n-2) = \left( 639,2 - \frac{(-8,378)^2}{0,11152} \right) / 3 = (639,2 - 629,6) / 3 = \frac{9,6}{3} = 3,2$$

Pe baza gradientului evaluat, cu ajutorul relației de mai jos, sunt date 99% limite de precizie

$$a \pm t_{\alpha/2}(P=0,025) \sqrt{\frac{S^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n}} = -75,16 \pm t_3(P=0,025) \sqrt{\frac{3,2}{0,11152}} \\ = -75,16 \pm 3,18 \sqrt{28,6944} = -75,16 \pm (3,18 \cdot 5,36) = \\ = -75,16 \pm 17,04 = -92,2 \text{ și } -58,1$$

Pe baza de valori imputate  $a_0$ , 99% limite de precizie sunt date de

$$\begin{aligned} a_0 \pm t_3(P=0,025) \sqrt{\left[ S^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \right) \right]} = \\ = 120,5 + 3,18 \sqrt{\left[ 3,2 \left( \frac{1}{5} + \frac{(0,331)^2}{0,11152} \right) \right]} = \\ = 120,5 + 3,18 \sqrt{(3,2 \cdot 1,200)} = \\ = 120,5 \pm (3,18 \cdot 1,96) = 120,5 \pm 6,2 = \\ = 114,3 \text{ și } 126,7 \end{aligned}$$

Dacă vrem să calculăm  $y$  când  $x=0,20$  cu ecuația:

$$y = 120,5 - 75,16x$$

$$y = 120,5 - (75,16 \cdot 0,20) = 105,4$$

Pe baza acestor valori 95% limite de precizie sunt date de

$$\begin{aligned} 105,4 \pm t_3(P=0,025) \sqrt{\left[ S^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \right) \right]} = \\ 105,4 \pm 3,18 \sqrt{\left[ 3,2 \left( \frac{1}{5} + \frac{(0,20 - 0,334)^2}{0,11152} \right) \right]} = \\ = 105,4 \pm 3,18 \sqrt{(3,2 \cdot 0,3165)} = \\ = 105,4 \pm 3,18 \sqrt{1,0128} = 105 \pm 3,20 = \\ = 102,2 \text{ și } 108,6 \end{aligned}$$

**6. Erori maxime.** Frecvent, din cauza timpului limitat în laboratoriu, de chimici fizici nu este posibil să se repete măsurătorile în asemenea situații, lipsa reproducibilă exclude estimarea preciziei cantităților determinate experimental. Totuși, cunoscând erorile maxime conținute în cantitățile măsurate direct cum ar fi cantitățile cântărite, volume, presiuni, temperaturi, etc., erorile maxime pot fi calculate din rezultatele deduse cu ajutorul acestor valori.

O temperatură, citită vizual, pe un termometru gradat în zecimi de grad Celsius poate avea o eroare de cel mult  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  dacă neglijăm erorile constante. Pe o bureta cu brata corect putem cu fiecare 0,1 ml., folosind o eșantion, cu o precizie de  $\pm 0,02$  ml. În acest mod pot fi calculate erorile maxime pentru toate măsurătorile directe.

Cele mai multe rezultate experimentale care ne interesează se pot obține calculând o funcție care depinde de cantități măsurate direct  $x, y, z, \dots$ . Astfel, dacă notăm cantitatea determinată indirect cu  $u$

$$u = u(x, y, z, \dots)$$

De exemplu greutatea moleculară  $M$  se obține din măsurători de presiune, volum, temperatură și greutate folosind formula

$$M = \frac{WRT}{pV}$$

în care  $R$  este constanta gazelor. Este necesară o metodă pentru evaluarea erorilor maxime  $\Delta M$  a lui  $M$  când se cunosc erorile maxime  $\Delta W, \Delta T, \Delta p$  și  $\Delta V$ .

Notând erorile maxime pozitive ale lui  $x, y, z, \dots$  cu  $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$  și eroarea pozitivă maximă a lui  $u$ , care provine din aceste valori, prin  $|\Delta u|$  și care se poate calcula din dezvoltarea în serie Taylor, neglijând termenii superiori în

$$|\Delta x|, |\Delta y|, |\Delta z|, \dots$$



$$|\Delta u| \approx \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| |\Delta y| + \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right| |\Delta z| + \dots \quad (1)$$

Această aproximare este suficientă pentru erori care nu depășesc câteva unități de procent din valoarea măsurătorilor

Suma sau diferența a două măsurători este foarte frecvent folosită, de exemplu, diferența a două temperaturi, se utilizează pentru a determina creșterea temperaturii.

Generalizând

$$u = x \pm y$$

$$\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| = 1$$

și

$$\left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| = |\pm 1| = 1$$

De aceea din ecuația (1)

$$|\Delta u| = |\Delta x| + |\Delta y|$$

**Exemplu** Temperatura inițială  $\theta_0 = 25^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Temperatura finală  $\theta = 75^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Creșterea temperaturii  $\theta - \theta_0 = 50^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Dacă  $u = xyz$ ,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = yz \quad \frac{\partial u}{\partial y} = xz \quad \frac{\partial u}{\partial z} = xy$$

$$|\Delta u| = |yz| |\Delta x| + |xz| |\Delta y| + |xy| |\Delta z|$$

care la împărțire prin  $u = xyz$ , se reduce la

$$\frac{|\Delta u|}{|u|} = \frac{|\Delta x|}{|x|} + \frac{|\Delta y|}{|y|} + \frac{|\Delta z|}{|z|}$$

Prin înmulțire cu 100 obținem relația dintre erorile procentuale și anume: Eroarea procentuală a unui produs = suma erorilor procentuale ale măsurătorilor individuale.

**Exemplu** Într-o determinare calorimetrică căldura de neutralizare se obține din procesul a trei cantități, și anume

Căldura de neutralizare = cantitatea luată în lucru  $\times$  echivalentul total în apă  $\times$  creșterea de temperatură.

Dacă erorile procentuale ale celor trei cantități din partea dreaptă a ecuației de mai sus sunt 1, 2 și, respectiv, 4%, eroarea procentuală a căldurii de neutralizare este suma a celor trei procente, adică  $\pm 8\%$ .

Se dau următoarele rezultate importante în măsurătorile fizico-chimice:

eroarea % a lui  $x^n = n \cdot$  eroarea % a lui  $x$

eroarea % a lui  $\frac{x}{y} =$  suma erorilor % ale lui  $x$  și  $y$

eroarea lui  $\ln x = \frac{|\Delta x|}{|x|} =$  eroarea relativă a lui  $x$

**Exemplu.** Pentru o reacție de ordinul unu

$$kt = \ln \frac{a}{a-c}$$

Dacă, într-o lucrare,  $a/(a-c) = 2$ , erorile % ale lui  $a$  și  $a-c$  sunt ambele 2% și  $t = 10,0 \pm 0,1$  min putem aplica rezultatele de mai sus pentru a determina eroarea maximă a constantei vitezei de reacție  $k$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-c} = \frac{1}{10} \ln 2 = 0,0693.$$

Observând că  $k$  este căuul dintre  $\ln[a/(a-c)]$  și  $t$ , putem aplica rezultatul de mai sus pentru eroarea procentuală a unui raport:

eroarea % a lui  $k$  = eroarea % a lui  $t$  + eroarea % a lui

$$\begin{aligned} \ln \frac{a}{a-c} &= \frac{\Delta t}{t} \cdot 100 + \frac{\text{eroarea } \ln[a/(a-c)] \cdot 100}{\ln[a/(a-c)]} \\ &= \frac{0,1 \cdot 100}{10} + \frac{\text{eroarea \% a lui } a + \text{eroarea \% a lui } (a-c)}{\ln 2} = \\ &= 1 + \frac{2+2}{0,693} = 1 + \frac{4}{0,693} \approx 7\% \end{aligned}$$

$$\Delta k \approx \frac{7}{100} k = \frac{7}{100} \cdot 0,0694 = 0,005$$

$$k = 0,069 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$$

Același rezultat se poate obține aplicând formula generală (1)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-c} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{x}$$

în care:

$$(a-c) = x$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial k}{\partial t} \right| &= \left| -\frac{1}{t^2} \ln \frac{a}{a-c} \right| = \frac{k}{t} \\ \left| \frac{\partial k}{\partial a} \right| &= \frac{1}{ta} \quad \left| \frac{\partial k}{\partial x} \right| = \left| -\frac{1}{tx} \right| = \frac{1}{tx} \\ \Delta k &= \left| \frac{\partial k}{\partial t} \right| \Delta t + \left| \frac{\partial k}{\partial a} \right| \Delta a + \left| \frac{\partial k}{\partial x} \right| \Delta x = \\ &= k \frac{\Delta t}{t} + \frac{1}{t} \cdot \frac{|\Delta a|}{a} + \frac{1}{t} \cdot \frac{|\Delta x|}{x} = \\ &= 0,0693 \cdot \frac{0,1}{10} + \frac{1}{10} \cdot \frac{2}{100} + \frac{1}{10} \cdot \frac{2}{100} = 0,004693 \approx 0,005 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

## 1.2. Reprezentarea datelor experimentale

Datele experimentale pot fi prezentate în trei forme de bază: tabele, grafice și ecuații.

**1.1. Reprezentarea sub formă de tabele.** Tabelele pot fi împărțite în trei clase: tabele cantitative, statistice și funcționale. O tabelă statistică, după cum arată numele, este aceea în care sînt inserate datele determinate statistic. Pentru chimia fizică însă de o importanță primordială sînt tabelele funcționale.

Într-un tabel funcțional sînt prezentate valorile unei variabile independente  $x$  și dependente  $y$ . Tabelul are un titlu complet, dar scurt, și fiecare coloană începe cu indicarea denumirii și unităților cantitative tabelate. Alegerea variabilei independente este, într-o oarecare măsură, arbitrară, însă ea trebuie să fie asociată cu ar fi de exemplu, timpul pentru descompunere. Variabila dependentă este preferabil să fie data sub forma de date apropiate ca valori. Aceste date se obțin reprezentând grafic valorile obținute inițial, se trasează o curbă continuă și apoi, în orice punct, se poate citi valoarea variabilei dependente. Se poate obține, de asemenea, ecuația curbei și astfel datele pot fi calculate din această ecuație la orice valoare dorită a variabilei independente.

Aceste principii sunt ilustrate în tabelul 4, a în care sunt date valori ale presiunii de vapori a acetonei ca o funcție de temperatură.

În coloana a doua a tabelului, sunt date valori obținute din curbă pentru presiuni de vapori în funcție de  $T$ , figura 4, a în a treia coloană sunt prezente valorile obținute din dreapta din figura 4, a care au fost obținute din aceleași date experimentale. În a patra coloană sunt date valorile calculate cu ajutorul ecuației:

$$\log P = m \left( \frac{1}{T} \right) + b$$

unde constantele au fost evaluate prin metoda celor mai mici pătrate.

În realitate, nici una din aceste metode nu dă valori prea apropiate, calitativ superioare în acest caz particular, din următoarele motive:

a) La trasarea curbei  $P$  ca o funcție de  $T$ , deși aceasta reprezintă cea mai bună aproximare pentru forma funcției reale corectă, se va comite o mică eroare dacă citirile se fac pur vizual.

b) Reprezentând grafic  $\lg P$  în funcție de  $T$ , din ecuația (1) și cu constantele determinate prin metoda celor mai mici pătrate, s-ar obține o dreaptă. Aceasta ar fi metoda cea mai exactă de obținere a valorilor apropiate. Dar cea mai bună reprezentare prin diferite puncte, constituie totuși o curbă. Dacă însă prezenta măsurătorilor nu este suficientă este imposibil ca această curbă să fie trasată cu certitudine.

Dacă s-ar folosi o ecuație cu trei constante de forma

$$\log P = m \left( \frac{1}{t} \right) + a \log T + b$$

sau mai potrivită

$$\log P = \left[ \frac{A}{(T+C)} \right] + B$$

în loc l ecuației (1) (metoda celor mai mici pătrate sau chiar o metodă aproximativă pentru evaluarea constantelor) s-ar obține valori apropiate calitativ superioare. În acest caz însă calculele sunt mult mai laborioase.

c) Procederile obișnuite cu utilizarea dreptei din figura 4, include erorile întâlnite în celelalte două metode.

2. Reprezentarea datelor prin grafice. Graficele prezintă multe avantaje care pledează pentru folosirea lor în reprezentarea datelor experimentale. Unul din cele mai importante avantaje este faptul că ele pot pune în evidență maxime, minime, puncte de inflexiune sau alte trăsături caracteristice, care ar putea fi trecute cu vederea într-o reprezentare tabelară sau cu ajutorul unei ecuații mai mult decât se poate realiza prin diferențierea și integrarea grafică, care, în foarte multe cazuri, sunt greoaie și nepractice.

Principalele etape care trebuie urmărite într-o reprezentare grafică sunt următoarele:

a) Alegerea hârtiei pentru reprezentarea grafică. Hârtia milimetrică cu coordonate rectangulare obișnuite este adecvată pentru marea majoritate a scopurilor. Când una din coordonate urmează să fie logaritmul unei variabile observate, se folosește hârtie semilogaritmă, când ambe-

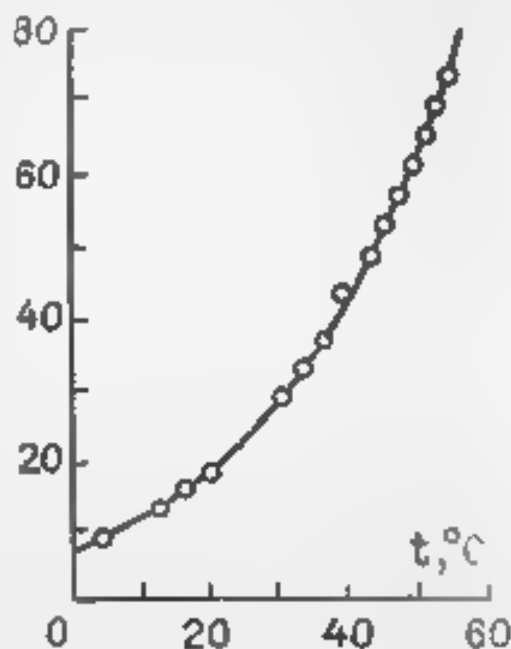


Fig. 4.a. Presiunea de vapori ca o funcție de temperatură

... de a se reprezenta grafic pe o scară liniară sau pe o scară logaritmică. În ambele cazuri, se poate utiliza aceeași scară pentru reprezentarea datelor.

b) Alegerea scării. Pentru a putea reprezenta corect aceste scări putem folosi următoarele cinci reguli.

— Variabila independentă se reprezintă de obicei la axa x.

— Scara x este aleasă astfel încât să se poată reprezenta punctul de reprezentare grafică să se poată citi repede și ușor.

Scara y este aleasă astfel încât să se poată reprezenta punctul de reprezentare grafică să se poată citi repede și ușor. Scara y este aleasă astfel încât să se poată reprezenta punctul de reprezentare grafică să se poată citi repede și ușor.

— Variabila dependentă se reprezintă de obicei la axa y. Scara y este aleasă astfel încât să se poată reprezenta punctul de reprezentare grafică să se poată citi repede și ușor.

— Curta sau dreapta sa se aleasă pe cât posibil să poată reprezenta regula cu unitatea.

c) Nu se recomandă să se reprezente pe aceeași scară două variabile diferite. Dacă este necesar, se poate reprezenta pe două scări diferite, dar acestea trebuie să fie reprezentate pe aceeași scară.

d) Pentru citirea datelor. Pentru punctul trebuie să se determine de unde se citesc datele. Dacă se citesc datele de la axa x, atunci se citesc datele de la axa y. Dacă se citesc datele de la axa y, atunci se citesc datele de la axa x.

e) Se recomandă să se reprezente pe aceeași scară două variabile diferite. Dacă este necesar, se poate reprezenta pe două scări diferite, dar acestea trebuie să fie reprezentate pe aceeași scară.

f) Pentru citirea datelor. Pentru punctul trebuie să se determine de unde se citesc datele. Dacă se citesc datele de la axa x, atunci se citesc datele de la axa y. Dacă se citesc datele de la axa y, atunci se citesc datele de la axa x.

g) Se recomandă să se reprezente pe aceeași scară două variabile diferite. Dacă este necesar, se poate reprezenta pe două scări diferite, dar acestea trebuie să fie reprezentate pe aceeași scară.

h) Pentru citirea datelor. Pentru punctul trebuie să se determine de unde se citesc datele. Dacă se citesc datele de la axa x, atunci se citesc datele de la axa y. Dacă se citesc datele de la axa y, atunci se citesc datele de la axa x.

i) Reprezentarea datelor pe o scară logaritmică. În cazul în care se reprezintă datele pe o scară logaritmică, atunci se poate reprezenta punctul de reprezentare grafică să se poată citi repede și ușor. Scara y este aleasă astfel încât să se poată reprezenta punctul de reprezentare grafică să se poată citi repede și ușor.

Exemple de asemenea ecuații sunt:

Ecuația presiunii de vapor:

$$\log P = \frac{-\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

Legea lui Lambert-Beer:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon Cl$$

Ecuația vitezei de reacție de ordinul unu:

$$\log C = \frac{-kt}{2.303} + \log C_0$$

Ecuația de adsorbție a lui Langmuir:

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} c$$

Legea dezintegrării radioactive:

$$\log \frac{N_t}{N_0} = -0,3010 \frac{t}{t_{1/2}}$$

În multe cazuri forma relației dintre cele două variabile nu este cunoscută și trebuie să fie determinată. Aceasta se poate face printr-o reprezentare grafică a datelor și compararea formei graficului obținut cu cea a unei funcții cunoscute. De exemplu, în cazul ecuației de adsorbție a lui Langmuir o reprezentare a cantității adsorbite  $x/m$  în funcție de concentrație dă o curbă, în timp ce dacă schițăm grafic  $\frac{C}{x/m}$  în funcție de  $C$  obținem o dreaptă. Când datele experimentale sau ecuația care le reprezintă pot fi exprimate printr-o dreaptă, constantele pot fi determinate din pantă și intersecție la origine. În multe cazuri când nu se obține o dreaptă, este cel mai indicat să se folosească o serie de puteri de tipul

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots + dx^n$$

cu altele constante empirice câte sunt necesare pentru a reprezenta datele în limita preciziei experimentale.

Vom prezenta trei metode pentru evaluarea constantelor dintr-o ecuație liniară. Acestea sunt: a) metoda grafică, b) metoda medilor, c) metoda celor mai mici pătrate.

a) Metoda grafică. Această metodă este folosită în special pentru determinarea constantelor dintr-o ecuație liniară. Dacă o ecuație dată nu este liniară față de variabilă, aceasta poate fi aranjată într-o formă liniară, făcând o simplă substituție. De exemplu, în cazul ecuației presiunii de vapori dată mai sus, se poate obține ecuația liniară

$$y = mx + b$$

înlocuind  $\log P = y$ ,  $1/T = x$ ,  $m = -\frac{\Delta H}{2,303 R}$  și  $b = \text{const.}$  Astfel, când se repre-

zintă grafic  $\log P$  în funcție de  $1/T$ , se obține o dreaptă. Dacă această ecuație este justă, Presiunea de vapori a acetonei, evaluată prin metoda Ramsay Young este arată în figura 5.0. Pantă  $m$  și dreapta se calculează din coordonatele  $x_1, y_1$  și  $x_2, y_2$  ale celor două puncte de pe dreaptă

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Constanta  $b$  este egală cu interceptul pe axa  $y$  pentru  $x=0$ . În acest caz, este mai convenabil să se calculeze  $b$  din pantă  $m$  și coordonatele unui punct de pe dreaptă

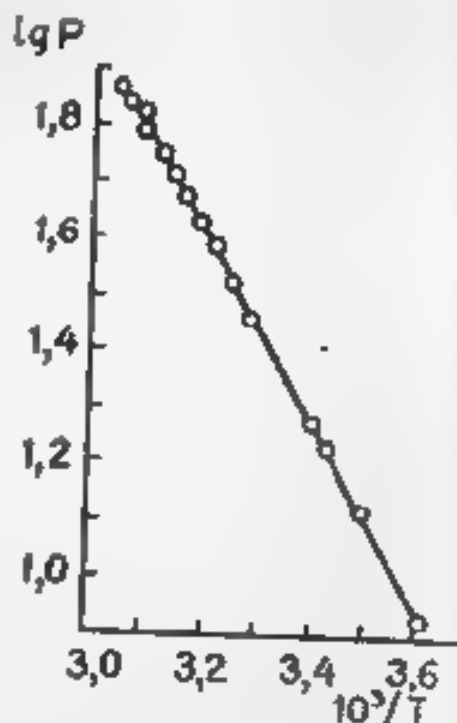
$$b = y_1 - mx_1$$

Valorile lui  $m$  și  $b$  calculate grafic din figura 5 sunt.

$$m = -1,662 \cdot 10^3$$

$$b = 6,929$$

b) Metoda medilor. Constantele dintr-o ecuație liniară pot fi calculate din numai două perechi de valori pentru cele două variabile. În Fig. 5.0 O reprezentare a  $\log P$  general, însă se pot obține mai mult decât două în funcție de  $1/T$  pentru aceeași pereche de valori și deci mai multe valori tonă



Tabelul 5,a Presiunea de vapori a acetoinei ca o funcție de temperatură

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ cm Hg}$	$P, \text{ cm Hg}$	$P, \text{ cm Hg}$ $m = \frac{662}{b} \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$ $b = 6,929$
5	8,91	9,02	8,98
10	11,39	11,6	11,47
15	14,50	14,1	14,49
20	18,17	18,2	18,16
25	22,53	22,8	22,67
30	28,00	28,0	27,98
35	34,57	34,3	34,28
40	42,09	42,0	41,82
45	50,76	50,9	50,64
50	61,07	61,5	61,09
55	72,30	73,8	73,40

pentru constante, dacă în alon se folosesc diferite puncte experimentale. Utilizând toate datele experimentale, constantele se pot determina prin metoda valorilor medii. Această metodă se bazează pe presupunerea că valorile corecte ale constantelor  $m$  și  $b$  sunt acelea care fac ca suma resturilor să fie egală cu zero. Resturile reprezintă diferențele dintre valorile lui  $y$  calculate cu ecuația empirică și valorile  $y_i$  determinate experimental. În cazul pe care-l discutăm, resturile sunt

$$v_i = mx_i + b - y_i \quad (2)$$

Însă dacă avem  $r$  constante, resturile pot fi împărțite în  $r$  grupe și  $\sum v_i = 0$  pentru fiecare grup. Grapene sunt atase astfel încât să conțină același număr de valori experimentale. E de remarcat că diferite metode de alegere a grupelor vor conduce la diverse valori pentru constante. Dacă numărul resturilor este dintr-o grupă  $k$ , însumarea ecuației

$$v_i = mx_i + b - y_i$$

conduce la

$$\sum_{i=1}^k v_i = m \sum_{i=1}^k x_i + kb - \sum_{i=1}^k y_i = 0$$

Dacă datele din tabelul 5,a se împart în două grupe de la 1 la 7 și de la 8 la 15, cele două ecuații sunt:

$$23,715m + 7b - 9,089 = 0$$

$$24,886m + 8b - 14,061 = 0$$

Valorile lui  $m$  și  $b$  calculate din aceste ecuații simultane sunt

$$m = 1,6571 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$b = 6,9125$$

Valorile resturilor calculate din ecuația (2) folosind aceste constante și valorile obținute experimental sunt date în tabelul 5,a pentru a arăta precizia cu care sunt reprezentate datele.

Tabela 5.a Aplicarea unei ecuații liniare la datele experimentale

Nr.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3 = x \cdot 10^3$	$\log P = y$	$x^2 \cdot 10^6$	$xy \cdot 10^3$	Resturile ( $mx_i + b - y_i$ ) $10^4$		
					metoda grafică	metoda mediei	metoda celor mai mici pătrate
1	3.614	0.920	13.06100	3.324880	+5	+4	+2
2	3.493	1.121	12.20105	3.915653	+5	+3	+2
3	3.434	1.221	11.79236	4.192914	+3	+1	0
4	3.405	1.271	11.59402	4.327755	+1	-1	-2
5	3.288	1.463	10.80944	4.810344	+4	+1	0
6	3.255	1.522	10.59502	4.954110	-1	-3	-4
7	3.266	1.571	10.40708	5.068046	-1	-4	-4
8	3.194	1.623	10.20164	5.183862	0	-3	-3
9	3.160	1.679	9.98560	5.305640	0	-3	-3
10	3.140	1.711	9.85960	5.372540	+1	-2	-1
11	3.117	1.749	9.71569	5.451633	+2	-2	-1
12	3.095	1.783	9.56902	5.518385	+4	+1	+1
13	3.076	1.814	9.46178	5.579864	+5	+1	+2
14	3.060	1.838	9.36360	5.624280	+7	+4	+4
15	3.044	1.864	9.26594	5.674016	+8	+4	+4
In total	48.601	23.150	157.89433	74.3030922			

c Metoda celor mai mici pătrate. Metodele descrise deja dau valori diferite pentru constante în funcție de preceperea cercetătorului. Metoda celor mai mici pătrate are avantajul că dă un set unic de valori pentru constante, iar valorile  $a$  și  $b$  calculate utilizând constantele determinate cu această metodă reprezintă valorile cele mai probabile ale observațiilor, deoarece se presupune că resturile sau diferențelor li se aplică legea lui Gauss a erorilor. Principiul celor mai mici pătrate constă în faptul că cea mai reprezentativă curbă este aceea pentru care suma pătratelor resturilor  $v_i$  este minimă. În cazul ecuației pe care am discutat-o, această sumă este

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i m + b - y_i)^2 =$$

$$= m^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2bm \sum_{i=1}^n x_i - 2m \sum_{i=1}^n x_i y_i - nb^2$$

$$- 2b \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n y_i^2$$

Condițiile necesare pentru minim sunt:

$$\frac{\partial S}{\partial m} = 0 = 2m \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i - 2 \sum_{i=1}^n y_i x_i$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 0 = 2m \sum_{i=1}^n x_i + 2b(n) - 2 \sum_{i=1}^n y_i$$

Acste două ecuații pot fi rezolvate simultan pentru  $m$  și  $b$  și se obține:

$$m = \frac{(n) \sum y_i x_i - \sum x_i \sum y_i}{(n) \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{(n) \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

valori măsurătorile se fac de la 1 la  $n$ . Astfel, pentru a calcula constantele prin această metodă este necesar să se calculeze  $\sum x_i$ ,  $\sum y_i$ ,  $\sum x_i^2$ , și  $\sum x_i y_i$ , după cum se vede din tabelul 5.2.

Valorile lui  $m$  și  $b$  obținute sunt:

$$m = -1,6601 \cdot 10^3 \text{ grad}$$

$$b = 6,9221$$

Se poate realiza o comparație a rezultatelor obținute cu valorile diferențelor obținute prin comparație cu acelea obținute prin alte metode.

Pentru aplicarea acestei metode la calculul cu trei sau mai multe variabile se pot consulta capitolele necesare din tratatele de matematici.

Frecvent se practică evaluarea erorii relative. Vom obține expresia de calcul al erorilor relative mai întâi în cazul general pentru o funcție de tipul

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

(măsurarea  $y$  este funcție de variabilele  $x_1, x_2, \dots, x_n$  care se măsoară direct).

La diferențierea acestei expresii se obține

$$dy = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{df}{dx_i} \Delta x_i$$

unde  $df/dx_i$  reprezintă diferențialul parțial al funcției în raport cu argumentul  $x_i$ .

Deci eroarea absolută se calculează utilizând expresia

$$\Delta y = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i$$

Expresia pentru eroarea relativă  $\left\{ \frac{\Delta y}{y} \right\}$  se obține prin logaritmarea preventivă a funcției  $y$ . Ținând cont de faptul că  $\ln y = \frac{dy}{y} \approx \frac{\Delta y}{y}$  rezultă

$$\frac{\Delta y}{y} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i$$

Vom examina cum pot fi obținute în baza acestei expresii, ecuațiile pentru determinarea valorii  $\Delta y/y$  în diferite cazuri.

a) Când funcția are forma unui produs de tipul

$$y = x_1 x_2 \dots x_n$$

Eroarea absolută va fi

$$\Delta y = |\Delta x_1 x_2 \dots x_n| + |x_1 \Delta x_2 \dots x_n| + \dots + |x_1 x_2 \dots \Delta x_n|$$

iar cea relativă se calculează prin expresia:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2} + \dots + \frac{\Delta x_n}{x_n}$$

b) Când funcția implică scăderi, pentru expresia

$$\Delta y = x_1 - x_2$$



eroarea absolută va fi:

$$\Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2,$$

iar cea relativă

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2}$$

c) Când funcția se reprezintă prin suma de tipul

$$y = x_1 + x_2$$

eroarea absolută va fi

$$\Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2,$$

iar cea relativă

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2}$$

d) În cazul unei funcții exponențiale de tipul

$$y = x^n,$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \ln x \Delta n + n \frac{\Delta x}{x}$$

e) Pentru o funcție logaritmică de tipul

$$y = \ln x$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x \ln x}$$

f) Când funcția se reprezintă sub forma

$$y = k \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3} x_4^{n_4}}$$

unde  $k, n_1, n_2, n_3$  și  $n_4$  sunt constante, la logaritmare se obține

$$\ln y = \ln k + n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 - n_3 \ln x_3 - n_4 \ln x_4$$

Pentru determinarea erorii relative rezultă expresia

$$\frac{\Delta y}{y} = n_1 \frac{\Delta x_1}{x_1} + n_2 \frac{\Delta x_2}{x_2} - n_3 \frac{\Delta x_3}{x_3} - n_4 \frac{\Delta x_4}{x_4}$$

Vom exemplifica modul de determinare a erorii relative într-un șir de cazuri concrete

a) Calculul erorii relative a masei molare, determinate prin metoda crioscopică. Întrucât

$$M = \frac{1000 K g}{G \Delta T}$$

unde  $K$  — constanta crioscopică,  $g$  — masa substanței dizolvate g,  $G$  — masa dizolvanului (solventului),  $g$ ,  $\Delta T$  — diferența dintre temperaturile de solidificare a solventului pur și a soluției,

considerăm mărimea  $K$  constantă, eroarea  $\Delta M$  va fi funcție de  $\Delta g$ ,  $\Delta G$  și  $\Delta(\Delta T)$ . Pentru cazul examinat

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

(valoarea  $\Delta M/M$  este egală cu suma erorilor relative ale tuturor mărimilor măsurate)

La calculul  $\Delta M/M$  trebuie a se ține cont și de faptul că valoarea  $\Delta T = T_1 - T_2$  și deci

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2\Delta T}{T_1 - T_2}$$

**Exemplu.** Temperatura de îngheț al apei constituie 3,005, iar al soluției can. 0,00 g de solut. în 20 g  $H_2O$  este de 3,21. Constanta de descoprire a apei const. = 1,86. Să admitem că masa 0,30 g a fost cântărită cu o precizie de 0,0001 g (balanța analitică), masa apei (solventului) cu o precizie de 0,005 g (balanța tehnică), iar eroarea de citire a temperaturii de solidificare constituie 0,001 °C (termometrul Beckmann). Dec.

$$\frac{2\Delta g}{g} = \frac{2 \cdot 0,0001}{0,3} = 0,00067$$

$$\frac{2\Delta G}{G} = \frac{2 \cdot 0,005}{20} = 0,0005$$

iar

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2 \cdot 0,005}{0,368} = 0,027$$

Pentru  $\Delta M/M$  rezultă:

$$\frac{\Delta M}{M} = 0,67 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 10^{-3} + 2,7 \cdot 10^{-2} = 2,82 \cdot 10^{-2}$$

b) De asemenea erori relative a vitezei de rezoluție care se pot prezenta expresia

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot l}$$

unde  $\mu$  este  $\kappa$  (coeficientul de extincție) și  $l$  (grosimea cavit.) sunt constante. În acest caz

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(\Delta A)}{\Delta A} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t}$$

Întrucât

$$\frac{\Delta(\Delta A)}{\Delta A} = \frac{2\Delta A}{A_2 - A_1}$$

iar

$$\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

rezultă

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2\Delta A}{|A_2 - A_1|} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

**Exemplu.** La studierea reacției de descompunere a ionilor complecși  $[M(C_2O_4)_2]^{2-}$  valoarea densității optice  $A_1$  după timpul 30 s ( $t_1$ ) este 0,5, iar când  $t_2 = 60$  s,  $A_2 = 0,9$ . Considerând că densitatea optică a fost citată cu o precizie de 0,025, iar timpul cu 0,5 s, rezultă

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{2.0025}{0.9 \cdot 1.1} + \frac{2.05}{60 \cdot 30} \cdot 0.25 + 0.033 = 0.283$$

c) De calcularea erorii relative a constantei de viteză exprimată prin expresia

$$a. k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{A_0}{A} \cdot \left( K = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A} \right)$$

Pentru acest caz

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A}{A_0 \cdot 2.303 \lg(A_0/A)} + \frac{\Delta A}{A \cdot 2.303 \lg(A_0/A)}$$

Această expresie se obține în modul următor. Mai în.a. se logaritmează expresia constantei de viteză.

$$\ln k = -\ln t + \ln[\ln(A_0/A)]$$

Expresia obținută se transformă rezultând

$$\text{dintr-unde } \frac{\Delta k}{k} = \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln(A_0/A)]}{\partial A_0} \Delta A_0 + \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln(A_0/A)]}{\partial A} \Delta A + \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln(A_0/A)]}{\partial t} \Delta t$$

din care rezultă

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{1}{\ln(A_0/A)} \cdot \frac{\partial(\ln A_0 - \ln A)}{\partial A_0} \Delta A_0 + \frac{1}{\ln(A_0/A)} \times \\ \times \frac{\partial(\ln A_0 - \ln A)}{\partial A} \Delta A + \frac{\Delta t}{t}$$

Considerând  $\Delta A_0 = \Delta A$  și scriind toți termenii cu semnul plus, totodată trecând la logaritmul zecimal în final se obține expresia prezentată mai sus pentru calculul valorii  $\Delta k/k$ .

**Exemplu.** La studierea reacției de descompunere a murexului în mediu acid s-au obținut următoarele date experimentale  $A_0 = 1.05$ ,  $A = 0.9$  (către timpul  $t = 60$  s). Considerând că densitatea optică a fost citită cu o precizie de 0,025, iar timpul — cu 0,5 s, rezultă

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{0.5}{60} + \frac{0.025}{1.05 \cdot 2.303 \lg 1.167} + \frac{0.025}{0.9 \cdot 2.303 \lg 1.167} = \\ = 0.0083 + 0.16 + 0.14 = 0.307$$

$$b. k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \left( k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right)$$

La logaritmare a acestei expresii se obține:

$$\ln k = -\ln t + \ln \left[ \ln \left( \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right) \right]$$

Deci

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln \left( \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right)]}{\partial(a_0 - a_\infty)} \Delta(a_0 - a_\infty) +$$

$$+ \frac{\partial \left[ -\ln t + n \ln \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \right]}{\partial (\alpha_t - \alpha_\infty)} \Delta (\alpha_t - \alpha_\infty) +$$

$$+ \frac{\partial \left[ -\ln t + n \ln \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \right]}{\partial t} \Delta t$$

În final rezulta

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta \alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty) 2,303 \lg \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)} +$$

$$+ \frac{2\Delta \alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty) 2,303 \lg \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)}$$

**Exemplu.** La studierea reacției de inversie a zaharozei s-a determinat experimental  $\alpha_0 = 14,77^\circ$ ,  $\alpha_\infty = 4^\circ$  și  $\alpha_t = 13,61^\circ$  (la  $t = 660$  s). Considerând precizia determinării unghiului de rotație cu ajutorul polarimetrului egală cu  $0,01^\circ$ , iar timpul — cu  $0,5$  s, rezultă

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{0,5}{660} + \frac{2 \cdot 0,01}{(14,77 + 4) 2,303 \lg \left( \frac{14,77 + 4}{13,61 + 4} \right)} +$$

$$+ \frac{2 \cdot 0,01}{(13,61 + 4) 2,303 \lg \frac{14,77 + 4}{13,61 + 4}} = 0,00076 + 0,01664 + 0,0177 = 0,035$$

d) Determinarea erorii relative a energiei de activare. Întrucât

$$E = \frac{R \ln(k_2/k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

după logaritmarea se obține:

$$\ln E = \lg R + \ln [\ln(k_2/k_1)] - \ln(T_2 - T_1) + \ln T_2 T_1$$

Ținând cont că  $R$  este o mărime constantă, această ecuație poate fi prezentată sub forma

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \frac{\Delta k_2}{k_2} + \frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \frac{\Delta k_1}{k_1} +$$

$$+ \frac{1}{T_2 - T_1} \Delta T_1 + \frac{1}{T_1} \Delta T_1 + \frac{1}{T_2 - T_1} \Delta T_2 + \frac{1}{T_2} \Delta T_1$$

sau

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[ \frac{1}{\ln k_2/k_1} \left( \frac{\Delta k_1}{k_1} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) + \frac{(T_1^2 + T_2^2) \Delta T}{(T_2 - T_1) T_1 T_2} \right]$$

Deci pentru determinarea valorii  $\frac{\Delta E}{E}$  este necesar în prealabil a calcula erorile relative de determinare a constantelor  $k_1$   $\left( \frac{\Delta k_1}{k_1} \right)$  și  $k_2$   $\left( \frac{\Delta k_2}{k_2} \right)$  prin modul descris mai sus.

**Exemplu.** La studiul cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică s-au obținut următoarele date experimentale:

$R_x^0 = 83,4\Omega$ ,  $R_x^\infty = 19,3\Omega$ ,  $R_x^t = 40,2\Omega$  (când  $T_1 = 295,2\text{ K}$  și  $R_x^0 = 26,8\Omega$ ,  $R_x^\infty = 18,8\Omega$ ,  $R_x^t = 23,5\Omega$  (când  $T_2 = 304\text{ K}$ ). Considerând că rezistența se determină cu o precizie de  $0,25\Omega$  iar temperatura cu  $0,1^\circ$  calculăm mai întâi valorile  $k_1$  și  $k_2$  și  $\frac{\Delta k_1}{k_1}$  (la  $T_1$ ) și  $k_2$  și  $\frac{\Delta k_2}{k_2}$  (la  $T_2$ ) utilizând expresiile:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \left[ \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right] / \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right)$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta R \left( \frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} \right)}{\left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) \left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) 2,303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}} \times$$

$$\times \frac{1}{\left( R_x^\infty \right)^2} + \frac{\Delta R}{\left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) \left( R_x^0 \right)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{\left( \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) \left( R_x^t \right)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}}$$

În baza datelor de mai sus obținem:

La  $T_1$ ,  $k_1 = 0,00435\text{ s}^{-1}$

$$\frac{1}{R_x^0} = 0,01199,$$

$$\frac{1}{\left( R_x^0 \right)^2} = 0,0001437$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} = 0,0518,$$

$$\frac{1}{\left( R_x^\infty \right)^2} = 0,00268$$

$$\frac{1}{R_x^t} = 0,0249,$$

$$\frac{1}{\left( R_x^t \right)^2} = 0,00062$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} = 0,0398$$

$$\frac{1}{R_x^{\infty}} - \frac{1}{R_x^I} = 0,0261$$

$$\frac{1}{R_x^I} - \frac{1}{R_x^0} = 0,0249$$

$$\text{L2 } T_2, k_2 = 0,00447 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{1}{R_x^0} = 0,0373,$$

$$\frac{1}{(R_x^0)^2} = 0,001390$$

$$\frac{1}{R_x^{\infty}} = 0,0532,$$

$$\frac{1}{(R_x^{\infty})^2} = 0,00283$$

$$\frac{1}{R_x^I} = 0,0425,$$

$$\frac{1}{(R_x^I)^2} = 0,0018$$

$$\frac{1}{R_x^{\infty}} - \frac{1}{R_x^0} = 0,01589$$

$$\frac{1}{R_x^{\infty}} - \frac{1}{R_x^I} = 0,0108$$

$$\frac{1}{R_x^I} - \frac{1}{R_x^0} = 0,00525$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k_1}{k_1} &= \frac{0,1}{90} + \frac{0,25 \cdot 0,0249}{0,0398 \cdot 0,0261 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0398}{0,0261}} = 0,00268 + \\ &+ \frac{0,25}{0,0398 (83,4)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0398}{0,0261}} + \\ &+ \frac{0,25}{0,0261 (40,2)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0398}{0,0261}} = 0,0124 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k_2}{k_2} &= \frac{0,1}{90} + \frac{0,25 \cdot 0,00525}{0,01589 \cdot 0,0108 \cdot 2,303 \lg \frac{0,01589}{0,0108}} = 0,00283 + \\ &+ \frac{0,25}{0,01589 (26,8)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,01589}{0,0108}} + \\ &+ \frac{0,25}{0,0108 (23,5)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,01589}{0,0108}} = 0,1605 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[ \frac{1}{2,303 \lg \frac{0,00447}{0,00435}} (0,0124 + 0,1605) + \frac{(295,2^2 + 304^2) 0,5}{(304 - 295,2) 304 \cdot 295,2} \right] = 6,58$$

## UNITĂȚI DE MĂSURĂ

Cea de a 11-a Conferință Generală de Măsuri și Greutăți (CGPM) care a avut loc la Paris în anul 1960, a adoptat denumirea de Sistem Internațional de Unități (cu prescurtarea internațională SI) pentru «sistemul practic de unități de măsură» propus de cea de a 10-a CGPM (1954). Sistemul Internațional de Unități reprezintă o formă modernă a Sistemului Metric și este un sistem practic, coerent, simplu și rațional structurat, cu aplicabilitate în toate domeniile științei și tehnicii. Acesta se folosește, în prezent, în mod legal, în peste 125 de țări. La momentul actual sunt încă legale și unele unități de măsură din afara SI, care nu au fost scoase din uz la adoptarea SI, deoarece sunt încă răspândite și utilizate în anumite domenii. Până în prezent nu sunt încă adoptate integral toate prevederile referitoare la unitățile de măsură care nu fac parte din SI și sunt recomandate a fi folosite, temporar, în paralel cu unitățile SI.

1. **Unități SI fundamentale și mărimi fizice** Sistemul Internațional de Unități (SI) se bazează pe șapte unități fundamentale, având aceleași dimensiuni ca și mărimi fizice asociate. Denumirea și simbolurile acestora sunt următoarele:

Mărimea fizică fundamentală	Simbolul mărimii	Denumirea unității SI	Simbolul unității SI
Lungime	<i>l</i>	metru	m
Masă	<i>m</i>	kilogram	kg
Timp	<i>t</i>	secunda	s
Temperatură termodinamică	<i>T</i>	kelvin	K
Cantitate de substanță	<i>n</i>	mol	mol
Intensitate luminoasă	<i>I<sub>v</sub></i>	candela	cd

Simbolurile unităților se scriu cu litere drepte rămân neschimbate la plural și nu sunt urmate de punct. În ceea ce privește definiția molului, adoptată de cea de a 4-a CGPM (1971) se precizează că 1) Molul este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atâtă entități elementare câtă atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12, 2) De câte ori se întrebuintează molul, entitățile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specifice de asemenea particule. În materialul publicat de «Blackwell Scientific Publications» Oxford (© IUPAC, 1988) tradus și adaptat în limba română de D. I. Marchidan și publicat în «Revista de Chimie» vol. 40, nr. 7, pag. 661, 1989 se precizează că mărimea fizică «cantitate de substanță» este proporțională cu numărul de entități elementare — specificate printr-o formulă chimică — din care este compusă o substanță. Factorul de proporționalitate este inversul constantei Avogadro  $N_A (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$ . Între «cantitatea de substanță» și alte mărimi fizice există relații ce se exprimă astfel:

2 mol de  $N_2$  conțin  $2,044 \cdot 10^{23}$  molecule  $N_2$ , iar cantitatea de  $N_2$  = numărul de molecule de  $N_2/N_A$ ,

— 1,5 mol de  $Hg_2Cl_2$  au o masă de 708,13 g,

— 1 mol de electroni  $e^-$  conține  $6,022 \cdot 10^{23}$  electroni și are o masă de  $5,468 \times 10^{-7} \text{ kg}$  și o sarcină de  $-96,49 \text{ kC}$ .

2. **Prefixe SI.** Prefixele SI și simbolurile lor, destinate formării multiplilor și submultiplilor zecimali și unităților SI sunt cele din tabelul următor

multiplu	prefix	simbol	multiplu	prefix	simbol
$10$	deca	da	$10^{-1}$	deci	d
$10^2$	hecto	h	$10^{-2}$	centi	c
$10^3$	kilo	k	$10^{-3}$	mili	m
$10^6$	mega	M	$10^{-6}$	micro	$\mu$
$10^9$	giga	G	$10^{-9}$	nano	n

**Notă:** Multiplii și submultipli zeimali a unității de masă se formează ad. g. ad. prefixe SI la cuvântul gram, de exemplu mg și nu  $\mu\text{kg}$ , Mg și nu  $\text{kg}$ .

### 3. Unități SI derivate având denumiri și simboluri speciale.

Mărimea fizică	Denumirea unității SI	Simbolul unității SI	Expresia în unități SI fundamentale	Expresia în alte unități SI
Frecvență	hertz	Hz	$\text{s}^{-1}$	
Forță	newton	N	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	
Presiune, tensiune mecanică	pascal	Pa	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	$\text{N}/\text{m}^2$
Energie, lucru mecanic, căldură	joule	J	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	$\text{N} \cdot \text{m}$ sau $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$
Putere, flux energetic	watt	W	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$	$\text{J}/\text{s}$
Sarcină electrică	coulomb	C	$\text{sA}$	
Potențial electric, tensiune electrică, tensiune electromotoare	volt	V	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{J}/\text{C}$
Capacitate electrică	farad	F	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$	$\text{C}/\text{V}$
Rezistență electrică	ohm	$\Omega$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$	$\text{V}/\text{A}$
Conductanță electrică	siemens	S	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$	$1/\Omega$
Temperatură	grad	$^{\circ}\text{C}$	K	
Celsius	Celsius			

**Notă:** Temperatura Celsius (simbol  $t$ ) este definită prin ecuația  $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$ .

4. Simboluri și unități recomandate pentru mărimile fizice utilizate în mod obișnuit în chimia fizică. Multe mărimi fizice sunt desemnate prin două simboluri și anume a) ambele simboluri se folosesc în mod obișnuit (de exemplu  $p, P$  pentru presiune și  $q, Q$  pentru căldură); b) se recomandă folosirea unor simboluri diferite pentru a evita contradicția care ar apărea prin desemnarea unor mărimi având în mod normal același simbol (de exemplu  $E$  pentru a distinge energia de activare de o altă formă de energie  $E$  în același context). Prezentăm mai jos câteva exemple de simboluri și unități recomandate.

Mărimea fizică	Simbolul	Unitatea SI
Arie	$A, S$	$\text{m}^2$
Volum	$V$	$\text{m}^3$
Timp	$t$	s
Frecvență	$\nu, f$	Hz
Masă molară	$\mu$	kg
Densitate (masă volumică)	$\rho$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Volum masic (specific)	$v$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Tensiune superficială	$\gamma, \sigma$	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}, \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
Energie	$E$	J
Masă molară	$M$	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volum molar	$V_m$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Entalpie molară	$x, y$	J
Coeficient stoechiometric	$\nu$	J
Grad de avansare al reacției	$\xi$	mol
Viteză de conversie	$\xi$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Viteză de variație a concentrației substanței B (în timpul reacției)	$v_B, r_B$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Viteză de reacție	$v$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Ordin global de reacție	$n$	J



Constantă de viteză,	$k$	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
coeficient de viteză		
Energie de activare	$E, E_a$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sarcină electrică	$Q$	$\text{C}$
Intensitatea curentului electric	$I$	$\text{A}$
Căldură (cantitate de)	$q, Q$	$\text{J}$
Lucru (mecanic)	$w, W$	$\text{J}$
Enthalpie	$H$	$\text{J}$
Energie Gibbs	$G$	$\text{J}$
Potențial chimic	$\mu$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Capacitate calorică	$C$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Coeficient osmotic	$\phi$	$\text{l}$
Presiune osmotică	$\pi$	$\text{Pa}$
Constantă de echilibru	$K^\circ, K$	$\text{—}$
— bazată pe concentrație	$K_c$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{\Sigma \nu}$
— bazată pe presiune	$K_p$	$(\text{Pa})^{\Sigma \nu}$
Forță electromotoare	$E$	$\text{V}$
pH	$\text{pH}$	$\text{l}$
Conductivitate ionică	$\lambda$	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Viscozitate (dinamică)	$\eta$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$

5. Unități care nu fac parte din SI. 5.1. Unități folosite, temporar, împreună cu SI

Mărimea fizică	Unitatea	Simbolul	Valoarea în unități SI
Timp	minut	min	60 s
Timp	oră	h	3600 s
Timp	zi	d	86400 s
Volum	litru	l	$10^{-3} \text{m}^3$
Masă	tonă	t	$10^3 \text{kg}$
lungime	angström	$\text{\AA}$	$10^{-10} \text{m}$
Presiune	bar	bar	$10^5 \text{Pa}$
Energie	electronvolt	eV	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{J}$

5.2 Alte unități (în general nerecomandate) Aceste unități au fost folosite în literatură înainte de SI și pot fi transformate în unități SI, așa cum se observă din tabelul de mai jos

Forță	dynă	dyn	$10^{-5} \text{N}$
Presiune	atmosferă normală	atm	101 325 Pa
	torr (mm Hg)	torr	$(101\,325/760) \text{ Pa} = 133,322 \text{ Pa}$
Energie	erg	<del>erg</del>	$10^{-7} \text{J}$
	calorie termodinamică	cal <sub>th</sub>	4.184 J
Viscozitate	poise	P	$10^{-1} \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$

#### 6. Valorile unor constante fundamentale:

Sarcina elementară	$e = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Constanta Planck	$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
Constanta Avogadro	$N_A = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Constanta Faraday	$F = 96\,485.309 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constanta gazelor	$R = 8.314510 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constanta Boltzmann	$k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Zero pe scara Celsius	$T(0^\circ \text{C}) = 273.15 \text{K}$

## MODUL DE LUCRU LA CATETOMETRU

Catetometrul este compus din stativul vertical, aranjat pe un triped, căruciorul de măsurat lunetă și microscopul cu citirea indicărilor (figura 6. a).

Căruciorul de măsurat 1, care poartă luneta 3 și microscopul 2 se deplasează pe coloana cu ajutorul unor roți. Schimbarea bruscă a poziției căruciorului pe verticală se efectuează manual, când este slăbit șurubul 6. Luneta este înălțată pe cărucior.

Focalizarea lunetei se realizează prin rotirea roții de mână 4. Înainte de a începe lucrul catetometrul se aranjează în felul următor: se slăbește șurubul 6, se ridică sau se coboară căruciorul de măsurat până la nivelul obiectului cercetat. Ocilarul lunetei se aranjează în așa mod încât imaginea rețelei proporționale să fie clară, iar prin lentila focalizată să se vadă clar obiectul cercetat. Șurubul 6 se întărește. După aceasta, are loc elevația precisă a lunetei spre obiectul cercetat în planul vertical cu ajutorul șurubului 5. Rețeaua lunetei, echipată cu reticulul reperelor orizontal din dreapta al căruia este prezentat sub formă de bisectoare unghiulară. La elevația lunetei punctul ales al obiectului cercetat trebuie să se afle în partea dreaptă a rețelei exact la mijlocul bisectoarei unghiulare (figura 7. a). Se ia prima măsurare după rețeaua proporțională. Deplasând căruciorul de măsurare pe coloana verticală, elevăm luneta spre punctul dorit al obiectului cercetat, se ia a doua măsurare și a m. d. în câmpul vizual a microscopului (figura 6. a) se văd concurenți imaginea a doua repere ale

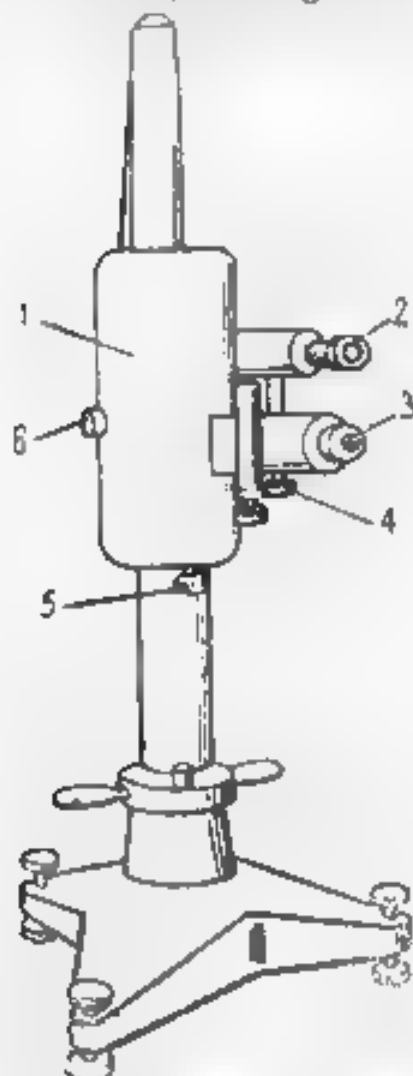


Fig. 6.a Schema catetometrului



Fig. 7.a Bisectoare unghiulară

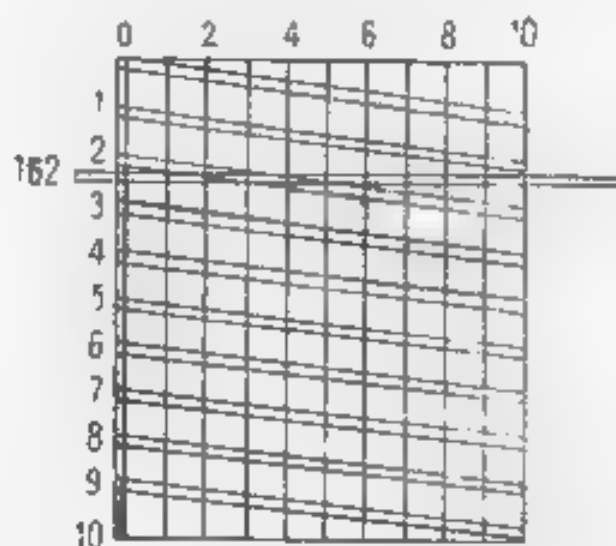


Fig. 8.a Rețeaua de soară a ocilarului

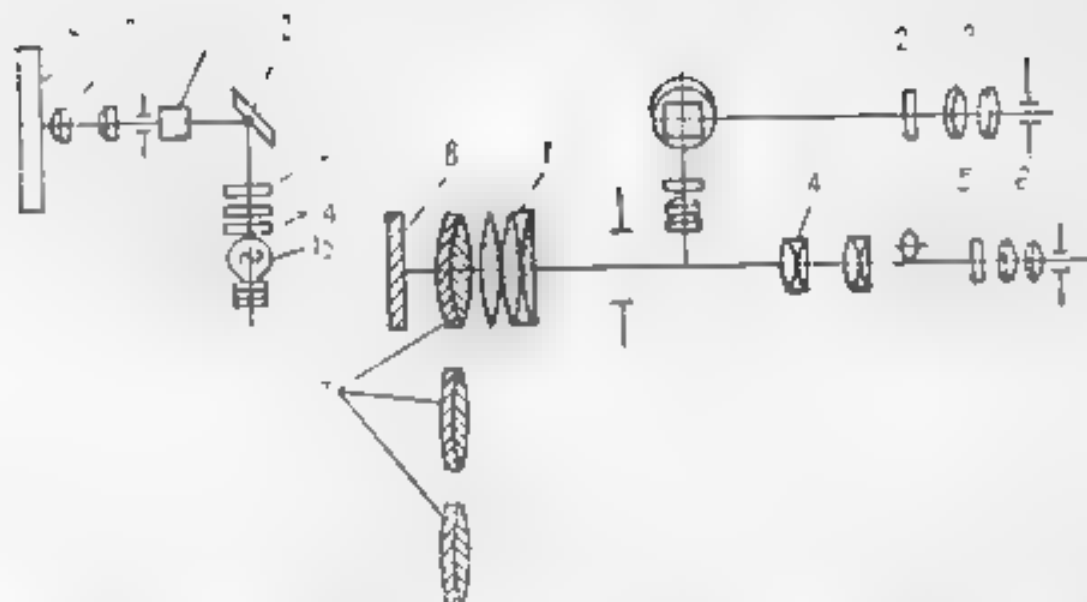


Fig. 9a. Schema optică a catetometrului. 1 — obiectivul lunetei, 2 — rețeaua de scară, 3, 6 — ogăzări, 4 — lentilă de focalizare, 5 — rețeaua, 7 — lentile adiționale de schimb, 8, 11 — filtre de lumină, 9 — condenser, 10 — microscop, 12 — sistem de iluminare, 13 — ogăzări, 14 — ogăzări, 15 — sursă de lumină, 16 — sursă de lumină.

scara milimetrică marcată prin două cifre mari și rețeaua proporțională. Drept reper la măsurarea micilor, se ia întregi sercește bisectoarea nădă. În figura 8, a reperul «10» a trecut bisectoarea nădă, iar reperul următor încă nu a sosit acolo. În cazul examinat vom avea 162 mm plus segmentul de la reperul «10» până la bisectoarea nădă. Pe acest segment numărăm zecimile de mm cu ajutorul primei cifre a lui bisectoare, adică cifra 2 pentru cazul examinat. Numărul rezultat este 162,2 mm. Dacă bisectoarea orzoală a rețelei unde reperul milimetric s-a aflat exact la mijlocul bisectoarei. În figura 8 a reperul milimetric se află pe secțiunile 4 al rețelei. Rezultatul final va fi de 162,24 mm.

Schema optică a catetometrului constă din lentilă și microscop, cu citirea mărimii de măsurare de micare (figura 9 a). Imaginea reperelor de pe scara milimetrică se proiectează pe planul rețelei proporționale care se află în fața lentilei oculare a microscopului. Rețeaua proporțională este divizată pe orizontală și verticală în 10 părți. Microscopul este aranjat astfel încât 10 bisectione orizontale ale rețelei sunt cuprinse între două repere ale scării milimetrice, deci fiecare bisectoare din poziția verticală corespunde 0,1 mm. În dreptul orizontale a zonei parțiale bisectoare este egală cu 0,01 mm. Mărimea segmentelor (a distanței dintre două puncte) se apreciază cu ajutorul lunetei și al microscopului cu citirea indicată prin compararea mării măsurate cu scara milimetrică.

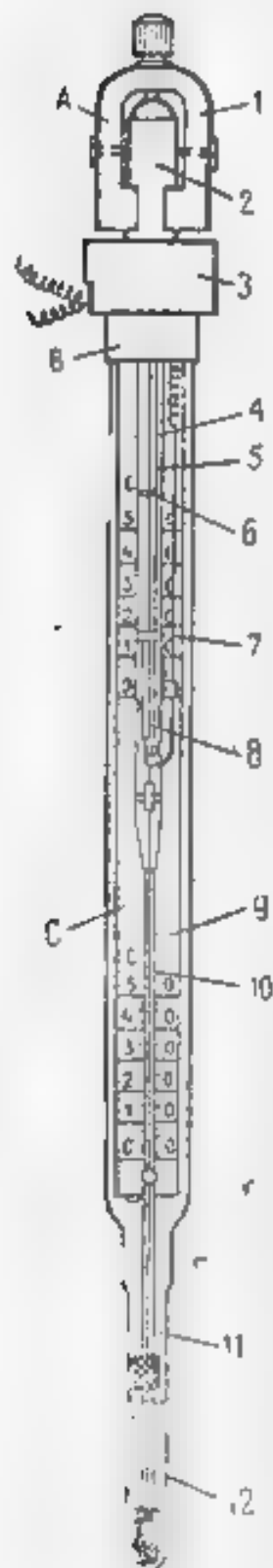
Lentila și microscopul cu citirea indicată sunt montate în interiorul caruciorului, deasupra caruciorului pe coloana verticală față de scara milimetrică și pot să se deplaseze în jurul axei verticale se efectuează vizarea în obiect.

Măsurarea se face prin ocularul microscopului după scara milimetrică și rețeaua proporțională.

## ANEXA 4

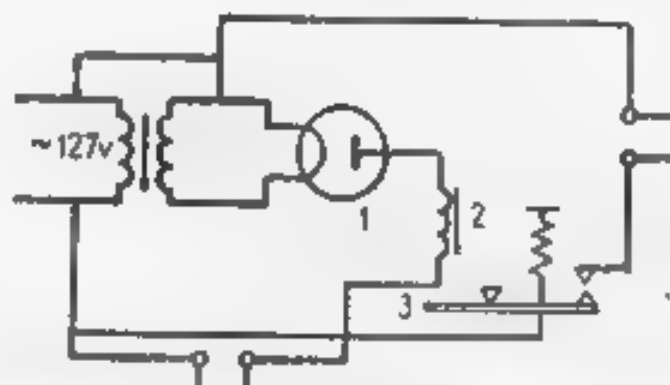
### CONSTRUCȚIA TERMOSTATULUI

Multe lucrări practice din chimia fizică sunt efectuate la temperaturi constante. Termostatarea e necesară în procesul tuturor lucrărilor practice din cinetică, electrochimie și altele. Termostatele au structuri diferite, în dependență de intervalul de temperatură, durata termostatării și de limitele admise ale oscilațiilor de temperatură.



**Fig. 10.a. Termometrul de contact cu reglare magnetică:**

**A** — cap magnetic; **B** — căpăcel; **C** — termometru cu scară dublă, **1** — magnet; **2** — capul cu cleme; **3** — capac, **4** — învelișul de sticlă al dispozitivului de contact; **5** — mîcșorub cu ancoră; **6** — siguranță inelară, **7** — puiște cu contactor; **8** — crapodină cu spirală de contactare; **9** — scară; **10**, **11** — capilare; **12** — mercur



**Fig. 11.a. Schema releului**

Termostatu, ce ma. simplu ș ma. răspândit este cel cu apă cu mecanismul automat de stabilire a temperaturii. El este compus dintr-un rezervor pentru apa, încălzitor electric, factor cu agitator termometru de control, termometrul de contact cu releu (vezi figura II 49).

Schema termometrului de contact cu reglarea magnetică a contactului este prezentată în fig. 10, a. Acest termometru se conectează în schema releului cu ajutorul a două cleme discoidale, care se găsesc pe căpăcelul **B**. Reglarea termometrului la temperatura data se execută prin rotirea capului magnetic **A**. La rotirea șurubului contra acelor de ceasoric contactorul **7** coboară capilara **11**. Contactul acestuia cu mercurul provoacă scutirea dăreă releului și deconectarea încălzitorului. Temperatura, la care se reglează termometrul se determină după poziția la eteluri de jos a puiștei ovale de pe scara de sus. Contactorul stabilit se fixează cu șuruburile de stopare de pe capul magnetic.

La ridicarea temperaturii mercurul din rezervorul de jos a termometrului de contact se atinge de acul de contact și rețeaua electromagnetului din releu scurtecircuitează (figura 11.a) în acest caz căpăcelul **3** este atras de magnetul **2**, deconectând rețeaua de încălzire prin intermediul lămpii **1**.

La răcirea lichidului termostatat nivelul mercurului din termometrul de contact coboară și încălzitorul se conectează.

MANTISELE LOGARITMILOR

Nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0129	0170	0211	0251	0291	0331	0374	4	9	13	17	21	26	30	35	39
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	12	16	20	24	28	32	36
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	4	7	11	15	19	23	27	31	35
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1398	1429	3	6	10	13	17	20	23	27	30
14	1461	1492	1523	1553	1583	1614	1644	1673	1703	1732	3	5	9	12	15	19	22	25	28
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	4	8	11	14	17	20	23	26
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	3	7	10	13	16	19	22	25
17	2304	2330	2355	2381	2406	2431	2456	2481	2506	2530	3	2	6	9	12	15	18	21	24
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2719	2742	2765	3	1	5	8	11	14	17	20	23
19	2788	2811	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	0	4	7	10	13	16	19	22
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	0	3	6	9	12	15	18	21
21	3222	3243	3263	3283	3303	3323	3343	3363	3383	3403	2	0	2	5	8	11	14	17	20
22	3423	3443	3463	3483	3503	3523	3543	3563	3583	3603	2	0	1	4	7	10	13	16	19
23	3623	3643	3663	3683	3703	3723	3743	3763	3783	3803	2	0	0	3	6	9	12	15	18
24	3823	3843	3863	3883	3903	3923	3943	3963	3983	4003	2	0	0	2	5	8	11	14	17
25	4023	4043	4063	4083	4103	4123	4143	4163	4183	4203	2	0	0	1	4	7	10	13	16

Appendix 5 Continue

Nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
21	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
22	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
24	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
27	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
28	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
29	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
31	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
32	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
33	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
38	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
41	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
49	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
51	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
53	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
56	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
57	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
58	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Anexa 5. Continuare

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	7709	7710	7723	7731	7748	7755	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7788	7799	7805	7814	7828	7835	7841	7854	7866	1	1	2	3	4	4	5	6	7
61	7873	7888	7898	7905	7912	7920	7927	7934	7940	7947	1	1	2	3	4	4	5	6	7
62	7954	7961	7968	7975	7982	7989	7996	8003	8010	8017	1	1	2	3	4	4	5	6	7
63	8023	8030	8037	8044	8051	8058	8065	8072	8079	8086	1	1	2	3	4	4	5	6	7
64	8093	8100	8107	8114	8121	8128	8135	8142	8149	8156	1	1	2	3	4	4	5	6	7
65	8163	8170	8177	8184	8191	8198	8205	8212	8219	8226	1	1	2	3	4	4	5	6	7
66	8233	8240	8247	8254	8261	8268	8275	8282	8289	8296	1	1	2	3	4	4	5	6	7
67	8303	8310	8317	8324	8331	8338	8345	8352	8359	8366	1	1	2	3	4	4	5	6	7
68	8373	8380	8387	8394	8401	8408	8415	8422	8429	8436	1	1	2	3	4	4	5	6	7
69	8443	8450	8457	8464	8471	8478	8485	8492	8499	8506	1	1	2	3	4	4	5	6	7
70	8513	8520	8527	8534	8541	8548	8555	8562	8569	8576	1	1	2	3	4	4	5	6	7
71	8583	8590	8597	8604	8611	8618	8625	8632	8639	8646	1	1	2	3	4	4	5	6	7
72	8653	8660	8667	8674	8681	8688	8695	8702	8709	8716	1	1	2	3	4	4	5	6	7
73	8723	8730	8737	8744	8751	8758	8765	8772	8779	8786	1	1	2	3	4	4	5	6	7
74	8793	8800	8807	8814	8821	8828	8835	8842	8849	8856	1	1	2	3	4	4	5	6	7
75	8863	8870	8877	8884	8891	8898	8905	8912	8919	8926	1	1	2	3	4	4	5	6	7
76	8933	8940	8947	8954	8961	8968	8975	8982	8989	8996	1	1	2	3	4	4	5	6	7
77	9003	9010	9017	9024	9031	9038	9045	9052	9059	9066	1	1	2	3	4	4	5	6	7
78	9073	9080	9087	9094	9101	9108	9115	9122	9129	9136	1	1	2	3	4	4	5	6	7
79	9143	9150	9157	9164	9171	9178	9185	9192	9199	9206	1	1	2	3	4	4	5	6	7
80	9213	9220	9227	9234	9241	9248	9255	9262	9269	9276	1	1	2	3	4	4	5	6	7
81	9283	9290	9297	9304	9311	9318	9325	9332	9339	9346	1	1	2	3	4	4	5	6	7
82	9353	9360	9367	9374	9381	9388	9395	9402	9409	9416	1	1	2	3	4	4	5	6	7
83	9423	9430	9437	9444	9451	9458	9465	9472	9479	9486	1	1	2	3	4	4	5	6	7
84	9493	9500	9507	9514	9521	9528	9535	9542	9549	9556	1	1	2	3	4	4	5	6	7
85	9563	9570	9577	9584	9591	9598	9605	9612	9619	9626	1	1	2	3	4	4	5	6	7
86	9633	9640	9647	9654	9661	9668	9675	9682	9689	9696	1	1	2	3	4	4	5	6	7
87	9703	9710	9717	9724	9731	9738	9745	9752	9759	9766	0	1	2	3	4	4	5	6	7
88	9773	9780	9787	9794	9801	9808	9815	9822	9829	9836	0	1	2	3	4	4	5	6	7
89	9843	9850	9857	9864	9871	9878	9885	9892	9899	9906	0	1	2	3	4	4	5	6	7
90	9913	9920	9927	9934	9941	9948	9955	9962	9969	9976	0	1	2	3	4	4	5	6	7
91	9983	9990	9997	10004	10011	10018	10025	10032	10039	10046	0	1	2	3	4	4	5	6	7

Anexo 5 Continuaré

Nº	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
92	96.4	96.5	96.6	96.7	96.8	96.9	97.0	97.1	97.2	97.3	97.4	97.5	97.6	97.7	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3
93	96.8	96.9	97.0	97.1	97.2	97.3	97.4	97.5	97.6	97.7	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7
94	97.0	97.1	97.2	97.3	97.4	97.5	97.6	97.7	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7	98.8	98.9
95	97.2	97.3	97.4	97.5	97.6	97.7	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7	98.8	98.9	99.0	99.1
96	97.4	97.5	97.6	97.7	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7	98.8	98.9	99.0	99.1	99.2	99.3
97	97.6	97.7	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7	98.8	98.9	99.0	99.1	99.2	99.3	99.4	99.5
98	97.8	97.9	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7	98.8	98.9	99.0	99.1	99.2	99.3	99.4	99.5	99.6	99.7
99	98.0	98.1	98.2	98.3	98.4	98.5	98.6	98.7	98.8	98.9	99.0	99.1	99.2	99.3	99.4	99.5	99.6	99.7	99.8	99.9

ANEXO 6 LOGARITMOS

Anexo 6

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
00	1.0000	1.0004	1.0008	1.0012	1.0016	1.0020	1.0024	1.0028	1.0032	1.0036	1.0040	1.0044	1.0048	1.0052	1.0056	1.0060	1.0064	1.0068	1.0072	1.0076
01	1.0080	1.0084	1.0088	1.0092	1.0096	1.0100	1.0104	1.0108	1.0112	1.0116	1.0120	1.0124	1.0128	1.0132	1.0136	1.0140	1.0144	1.0148	1.0152	1.0156
02	1.0160	1.0164	1.0168	1.0172	1.0176	1.0180	1.0184	1.0188	1.0192	1.0196	1.0200	1.0204	1.0208	1.0212	1.0216	1.0220	1.0224	1.0228	1.0232	1.0236
03	1.0240	1.0244	1.0248	1.0252	1.0256	1.0260	1.0264	1.0268	1.0272	1.0276	1.0280	1.0284	1.0288	1.0292	1.0296	1.0300	1.0304	1.0308	1.0312	1.0316
04	1.0320	1.0324	1.0328	1.0332	1.0336	1.0340	1.0344	1.0348	1.0352	1.0356	1.0360	1.0364	1.0368	1.0372	1.0376	1.0380	1.0384	1.0388	1.0392	1.0396
05	1.0400	1.0404	1.0408	1.0412	1.0416	1.0420	1.0424	1.0428	1.0432	1.0436	1.0440	1.0444	1.0448	1.0452	1.0456	1.0460	1.0464	1.0468	1.0472	1.0476
06	1.0480	1.0484	1.0488	1.0492	1.0496	1.0500	1.0504	1.0508	1.0512	1.0516	1.0520	1.0524	1.0528	1.0532	1.0536	1.0540	1.0544	1.0548	1.0552	1.0556
07	1.0560	1.0564	1.0568	1.0572	1.0576	1.0580	1.0584	1.0588	1.0592	1.0596	1.0600	1.0604	1.0608	1.0612	1.0616	1.0620	1.0624	1.0628	1.0632	1.0636
08	1.0640	1.0644	1.0648	1.0652	1.0656	1.0660	1.0664	1.0668	1.0672	1.0676	1.0680	1.0684	1.0688	1.0692	1.0696	1.0700	1.0704	1.0708	1.0712	1.0716
09	1.0720	1.0724	1.0728	1.0732	1.0736	1.0740	1.0744	1.0748	1.0752	1.0756	1.0760	1.0764	1.0768	1.0772	1.0776	1.0780	1.0784	1.0788	1.0792	1.0796
10	1.0800	1.0804	1.0808	1.0812	1.0816	1.0820	1.0824	1.0828	1.0832	1.0836	1.0840	1.0844	1.0848	1.0852	1.0856	1.0860	1.0864	1.0868	1.0872	1.0876
11	1.0880	1.0884	1.0888	1.0892	1.0896	1.0900	1.0904	1.0908	1.0912	1.0916	1.0920	1.0924	1.0928	1.0932	1.0936	1.0940	1.0944	1.0948	1.0952	1.0956
12	1.0960	1.0964	1.0968	1.0972	1.0976	1.0980	1.0984	1.0988	1.0992	1.0996	1.1000	1.1004	1.1008	1.1012	1.1016	1.1020	1.1024	1.1028	1.1032	1.1036
13	1.1040	1.1044	1.1048	1.1052	1.1056	1.1060	1.1064	1.1068	1.1072	1.1076	1.1080	1.1084	1.1088	1.1092	1.1096	1.1100	1.1104	1.1108	1.1112	1.1116



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80																				



[illegible]

## Introduction

### Part I. CHEMICAL THERMODYNAMICS

<b>Chapter I. 1. Thermochemistry</b>	<b>14</b>
1.1. General notions	14
1.1.1 Heat tone. Basic notions and methods of determination	15
1.1.2. Heat capacity	17
1.1.3 Basic principles and concept of stoichiometry	19
1.1.4. Calorimetric calculations	27
1.2. Practical works	31
A. Determination of heat tones of physical and chemical processes with calorimetric measuring	31
A.1 Heat capacities and heat of bending	31
Work 1 Determination of heat capacity	31
Work 2 Determination of heat of dissolution of a substance	35
Work 3. Determination of liquids blending enthalpy	41
A.2 Latent heat of liquid evaporation. Traube's scale	44
Work 4 Determination of volatile liquids evaporation heat. Determination of heat of liquid evaporation at the boiling point	47
A.3 Hess's law on heat of hydration	50
Work 5 Determination of $\text{CuSO}_4$ hydration heat	50
A.4 Reaction in solutions and their heat tones. Thermodynamic cycles	62
Work 6 Determination of heat tone of a reaction with sediment formation	55
Work 7 Determination of the neutralization heat	59
A.5 Combustion and formation heat. Combustion bomb	62
Work 8. Heat of combustion. Determination of the heat of substance formation based on the heat of combustion	62
B Thermometrical and concentration Thermometrical and enthalpical titration	66
B.1 Quantitative dependence of thermal effects and concentration	66
B.2 Instruments used in thermometrical and enthalpical titration	70
Work 9 Thermometrical titration $\text{HCl}$ with $\text{NaOH}$	73
Work 10 Determination of $\text{Fe}^{3+}$ with $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	74
Work 11 Thermometrical titration $\text{Zn}^{2+}$ with tartrate of sodium	75
Work 12 Analysis of mixture $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}$ by thermometrical titration	75
Work 13 Determination of $\text{Cr}^{3+}$ concentration $\text{Cr}(\text{IV})$ by enthalpical titration	75
Work 14 Determination of calcium maintenance by enthalpical titration	78
Work 15 Determination of magnesium maintenance by enthalpical titration	78
C Thermodynamic methods. Differential thermal analysis (DTA) and calorimetry with compensation of calorimetric forces (CCF)	78
C.1. Basic principles and necessary instruments	78
C.1.1 Differential thermal analysis	78

C12 Determination of enthalpy and compensation of calorimetric forces	81
C2 Construction of heat curves Calculation of thermal effect	82
Work 16 Determination of physical and chemical phenomena by thermodynamic methods	85
161 Differential thermal analysis of crystal substance Phenomena of melting-crystallization	85
162 Determination of two components mixture of salts by DTA method	86
163 Thermal analysis of hydrate complexes	86
164 Determination of thermal effect for reaction in solid phase	88
165 DTA and CCF in the study of polymers	89
1651 Melting and crystallization of polymer Determination of melting enthalpy melting entropy and power of crystal purity of polymer	89
1652 Determination of transition temperature of a $T_c$ polymer	91
D1 Thermodynamic methods of thermodynamic determination	94
<b>Chapter 12 Phases equilibrium</b>	95
121 Theoretical notions	95
122 Practical works	99
A One component system	99
A1 Determination of critical steam and of solid substance—steam Diagram	99
Work 1 Determination of the pressure of saturated steam over clean solvent and dependence on temperature Determination of the latent molar heat of evaporation	99
Work 2 Determination of the steam pressure of a solid substance Enthalpy determination	105
B Two-components systems	107
B1 Equilibrium liquid-steam for two-components system which has components dissolving each other without limitation. Izobarical and isothermal diagrams for ideal and non ideal systems	107
Work 1 Construction of izobarical diagrams in acetonebenzol system	112
Work 2 Izobarical diagram in two components system with azeotrope. Calculation of coefficients of activity in ethanolbenzene system	115
Work 3 Autoscope method of determination of the molar mass of volatile substance	119
B2 Equilibrium liquid-steam in a system which consists of two non mixed liquids	125
Work 4 Determination of the boiling point of a mixture of non mixing liquids and calculation of the molar mass of one of the mixtures	125
B3 Equilibrium liquid-liquid for two-components systems	128
Work 5 Determination of the mutual solubility of two liquids. Diagrams of mutual solubility	128
B4 Equilibrium solid liquid for two-components systems	131
B41 Types of equilibrium liquid-solid and specific diagrams of equilibrium	131
B42 Equilibrium liquid-solid-solvent Cryoscopy and possibility of application of the cryoscopic method	134
Work 6 Determination of the molar mass of a nonelectrolyte by cryoscopic methods	137
Work 7 Determination of the molar mass by microscopical method — Rast's method	139
Work 8 Cryoscopy of electrolytes solutions	140
Work 9 Determination of the osmotic coefficient and of the activity coefficients by cryoscopic measures	143
B43 Equilibrium concentrated solution solid solute	145
Work 10 Determination of the heat of dissolution using data on	

solubility . . . . .	146
B 11.1. The solubility of solid substance . . . . .	149
Work 11. Phase diagrams in systems with two components . . . . .	149
Work 12. Phase diagram in systems with three components . . . . .	
Thermal analysis in systems where mix crystals can not be formed . . . . .	153
Work 13. Thermal analysis of an alloy . . . . .	156
C. Three-components systems . . . . .	157
C. Eutectic liquid and solid in three components systems . . . . .	158
Work 14. Description of a substance between two miscible solutions . . . . .	
Nernst's law of distribution . . . . .	158
Work 15. Determination of a distribution curve in three components system. Gibb's diagram . . . . .	162
Chapter 13. Liquid solutions. Properties of solutions of some structural as thermodynamic parameters obtained by measurements in solutions . . . . .	166
13.1. Theoretical notions . . . . .	166
13.2. Laboratory works . . . . .	169
13.2.1. Partial molar size. Parameters of blending and excess in liquid solutions . . . . .	169
Work 1. Correlation between volume and composition of mixture. Determination of molar volumes, volumes of mixing and excess volumes . . . . .	169
Work 2. Determination of excess enthalpy in two components solution . . . . .	175
13.2.2. Colligative properties of solutions. Possibilities of using them for determination of the molar mass of high molecular substances . . . . .	176
Work 3. Osmometry by pressure steam thermometric method of molar mass measurement of micro and macro molecules . . . . .	178
Work 4. Cryoscopy of micro and macro molecules . . . . .	183
13.2.3. Determination of some constitutional thermodynamic measurements in solution of hydromolecular substances . . . . .	185
Work 5. Determination of average molecular weight and virial coefficients by measurements of osmotic pressure . . . . .	185
Work 6. Determination of light polymer solution. Determination of molar mass of virial coefficient and values of molecules in solutions . . . . .	190
Work 7. Determination of the molar mass and configuration of macro molecules in solution by viscosimetry . . . . .	195
Chapter 14. Chemical equilibrium . . . . .	198
14.1. Theoretical notions . . . . .	198
14.2. Laboratory works . . . . .	203
A. Chemical equilibrium in homogeneous gas systems . . . . .	203
Work 1. Determination of equilibrium constant and $\Delta G_r^\circ$ , $\Delta H_r^\circ$ , $\Delta S_r^\circ$ — values for the reaction between $\text{CO}_2$ (g) and $\text{H}_2$ (g) (small pressure) . . . . .	203
B. Chemical equilibrium in homogeneous liquid systems . . . . .	206
Work 2. Dissociation nitrogen tetroxide. Thermodynamic investigation of the reaction $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . . . . .	206
Work 3. Investigation of the reaction $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ in aqueous solutions . . . . .	208
Work 4. Spectrophotometric investigation of the reaction of formation of indane yellow indicator in acid medium. Determination of $K_c$ , $\Delta G_r^\circ$ , $\Delta H_r^\circ$ , $\Delta S_r^\circ$ . . . . .	213
Work 5. Determination of stability constant of the complex composed by chloranyl and allobarbon in $\text{CCl}_4$ . . . . .	215

B.1. Suggestions for another works	217
C Chemical equilibrium in heterogeneous systems	218
Work 6 Determination of equilibrium constants and enthalpy of the reduction reaction $\text{COCl}_2$ by $\text{H}_2$	218
C.1. Suggestions for another works	222

## PART II CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

<b>Chapter II.1. Theoretical views</b>	224
II.1.1. Reaction rate	225
II.1.2. The law of mass action	227
II.1.3. The order and the molecularity of reaction	228
II.1.4. The kinetics of simple reactions	232
II.1.5. The kinetics of complex reactions	236
II.1.6. The influence of the temperature on the reaction rate The activation energy	242
II.1.7. Some views on the theories of chemical kinetics	244
II.1.8. Chain and photochemical reactions	251
II.1.9. Homogeneous catalysis	258
II.1.10. Heterogeneous catalysis	267
II.1.11. Fermentation catalysis	276
<b>Chapter II.2. Laboratory works</b>	279
A. Study of decomposition reactions	279
Work 1. The study of the decomposition reaction of magnesia oxalate complexon $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	279
Work 2. The study of the decomposition reaction of murexide in acid medium	286
Work 3. Study of the kinetics of chemical reactions of $\text{CO}_3^{2+}$ complexes activated (acid hydrolysis) by the calorimetric method	289
Work 4. Study of the kinetics of hydrolysis reaction of acetic anhydride by means of electroconductivity	292
Work 5. Study of decomposition reaction of carbamide in aqueous solution by means of electroconductivity	300
Work 6. Saponification of ethyl acetate by alkali	304
B. Kinetics of chain and photochemical reactions	312
Work 1. Oxidation of isopropyl benzene in liquid phase	312
Work 2. Study of mechanism and kinetics of photochemical decomposition of hydrogen peroxide	318
Work 3. Determination of quantum result when hydrogen peroxide is decomposed	324
Work 4. Effect of color on kinetics of methyl metacrylate	329
C. Acid base catalysis	333
Work 1. Sugar inversion	333
Work 2. Mutation of glucose	340
Work 3. Iodination of acetone	347
Work 4. The hydrolysis of ethyl acetate in acid medium	352
D. Homogeneous catalysis by ions and coordination compounds of transitional metals	359
Work 1. Homogeneous catalysis by coordination compounds of manganese bicarbonate	359
Work 2. Catalysis decomposition of hydrogen peroxide by iron (II) ions	372
Work 3. Catalysis decomposition of hydrogen peroxide by ammoniac complexes of copper (II)	383
Work 4. Determination of catalyst composition of $\text{Mn(II)-O-phen.}$	385

Work 5	$H_2O_2$ system Determination of catalyst composition in $Mn(II)$ and pyridine $H_2O_2$ system	390
Work 6	Decomposition of hydrogen peroxide catalysed by complex compounds of $Ni(II)$ with monoethanol amine	396
E.	Heterogeneous catalysis	402
Work 1	Heterogeneous catalytic decomposition of hydrogen peroxide	407
Work 2	Catalytic dehydration of ethanol in a stream	407
Work 3	Heterogeneous catalytic decomposition of methanol	413
F	Fermentation analysis, vibration reactions	417
Work 1	Kinetics and mechanism of the reaction of catalytic hydrolysis by non transition benzyl, aliphatic lactams	420
Work 2	Vibration reactions	424
Work 3	Dissolution of the marble in hydrochloric acid	428
Work 4	Thermal decomposition of potassium permanganate	433
Bibliografie		441

## PART III. ELECTROCHEMISTRY

Chapter III 1	Electric conductivity of electrolyte solutions	442
III 1.1.	Basic theoretical concepts	442
III 1.2.	Electric conductivity of nonaqueous electrolyte solutions	445
III 1.3.	Dependence of equivalent electric conductivity on temperature	447
III 1.4.	Ostwald's Law of dilution	448
Work 1	Measuring of electric conductivity of electrolyte solutions	449
Work 2	Study of electric conductivity of electrolyte solutions in dependence of concentration	452
Work 3.	Study of the influence of temperature on equivalent electric conductivity and viscosity of electrolyte solutions in water and mixtures water organic diluent	454
III 1.5.	Conductometric titration	456
Work 4	Definition of equivalent point and electrolyte solution con- centration based on conductometric titration	459
Work 5	Definition of solubility and thermodynamic functions of dissociation of low solubility salts based on conductometric ti- tration	460
Chapter III 2.	Transfer numbers in solution	462
III 2.1	Concept of transfer numbers	462
III 2.2.	Method of Hittorf	463
Work 1	Definition of transfer ions numbers in the sulfuric acid solution	470
Work 2	Definition of transfer numbers in aqueous solution of po- tassium chloride	472
III 2.3.	Method of movable surfaces	473
Work 3	Definition of transfer numbers by movable surfaces method	476
Chapter III 3	Thermodynamics of electrochemical systems	476
III 3.1	Electromotive force (EMF) of electrochemical cells	477
III 3.2	Thermodynamics of reversible electrochemical systems	481
III 3.3.	Classification of electrodes	484
III 3.4	Galvanic cells	489
Work 1	Definition of electromotive force of electrochemical cell	492
Work 2	Definition of the influence of temperature on EMF of an electrochemical cell and calculation of thermodynamic reaction values occurring in the cell	499
Work 3	Definition of activity coefficient by EMF measuring	500
III 3.5.	Potentiometric titration	504



Work 4. Potentiometric definition of constant decomposition of a weak acid	509
Work 5. Definition of the thermodynamic functions of Redox reactions by potentiometric titration method	514
Work 6. Diffusion potential of electrochemical cells consisting of II-kind electrode	516
Work 7. Solubility of hydroxide and sedimentation, pH	517
<b>Chapter III.4. Electrochemical kinetics</b>	520
III.4.1. Electrochemical reaction rate. Overstrain on the electrodes	520
III.4.2. Electrochemical kinetics on the mercurial drop electrode	525
III.4.3. Maximums on the polarization curves	531
III.4.4. Polarographic method in conditions of mixed kinetics	532
III.4.5. Polarographic cell and technique of getting polarogram	535
Work 1. Potential decomposition and discharge potential	538
Work 2. Study of dependence of limiting diffusive current on reductible substance concentrations	541
Work 3. Study of dependence of limiting diffusive current on height of mercurial column and lifetime of the drop	542
Work 4. Study of kinetics of discharge $H_3O^+$ ion on the drop mercurial electrode	542
Work 5. Influence of the electrical double layer on the discharge $H_3O^+$ ions rate	542
Work 6. Influence of oxygen presence and absence on the polarographic curves	543
III.4.6. Study of electrochemical kinetics of the revolving electrode	543
References	544

## PART IV Colloid chemistry

<b>Chapter IV.1. Introduction</b>	546
IV.1.1. The subject of colloid chemistry. General characteristics of dispersed systems	546
<b>Chapter IV.2. Physical chemistry of bounding surfaces</b>	550
IV.2.1. General surface phenomena	550
IV.2.1.1. Peculiarities of interface. Thermodynamic of the surface layer	550
IV.2.1.2. Phenomena of wetting and capillarity	556
IV.2.1.3. The methods of surface tension determination.	562
Work 1. The dependence of clean liquids surface tension and temperature. Determination of liquid general surface energy	571
Work 2. The investigation of adsorption layers effect on wetting. Determination of adherency work	572
Work 3. The determination of surface tension on liquid-liquid interface. Antonov's rule	574
<b>Chapter IV.3. Phenomena of adsorption</b>	575
IV.3.1. General notions	575
IV.3.2. Adsorption on liquid surfaces	578
IV.3.3. Rule of Traube-Duclaux	584
IV.3.4. Isotherm of thin layers	585
IV.3.5. Adsorption from solutions on solid surfaces	587
IV.3.6. Adsorption of electrolytes. Ion-exchange adsorption	591
Work 4. The adsorption of surface-active agents on liquid-gas interface	595
Work 5. The investigation of the surface activity of surface-active agents of homologues substances	597
Work 6. The adsorption of surface-active agents from solutions on	

solid adsorbers. Determination of adsorber specific surface	598
Work 7. The adsorption of organic acids from solutions on solid adsorbers surface area	599
Work 8. The adsorption of surface-active agents from solutions on adsorbent carbon surface area	601
Work 9. The investigation of ion-exchange adsorption by potentiometric method	603
Work 10. The investigation of ion-exchange equilibrium.	605
<b>Chapter IV.4. Production and cleaning of colloid systems</b>	607
IV.4.1. Production of lyophobic colloids by condensation	607
IV.4.2. Production of dispersoids by means of dispergation.	612
IV.4.3. Colloids cleaning methods	614
Work 11. Production and cleaning of colloid solutions.	616
<b>Chapter IV.5. Molecular-kinetical properties of dispersoids</b>	620
IV.5.1. Brown's migration	621
IV.5.2. Diffusion	622
IV.5.3. The equilibrium of sedimentation	623
IV.5.4. Sedimentation. Sedimetrical analysis	624
Work 12. The sedimetrical analysis of suspension in presence of gravity field	633
<b>Chapter IV.6. Optical properties of dispersoids</b>	
IV.6.1. Diffusion and adsorption of light in colloid systems	634
IV.6.2. The optical methods of colloids investigation	637
Work 13. The determination of dispersal particles size submitted to Rayleigh's equation by turbulent flow method	641
Work 14. The determination of dispersal particles size which is not submitted to Rayleigh's equation by turbulent flow method	643
<b>Chapter IV.7. Electrokinetic properties of dispersal systems</b>	
IV.7.1. Electrokinetic phenomena. The structure of electrical double layer	644
Work 15. The determination of electrokinetic potential for iron hydroxide colloid by means of endosmosis	654
Work 16. The determination of albumen isoelectrical point	655
<b>Chapter IV.8. Stability and destruction of dispersal systems</b>	659
IV.8.1. Basic notions of the modern theory of coagulation	659
Work 17. The determination of coagulation critical concentration for a lyophobic colloid. Stabilization of lyophobic colloid by high molecular compounds	666
Work 18. The investigation of double coagulation phenomenon (irregular flocs by coagulation) by photometrical method	671
<b>Chapter IV.9. Microheterogeneous systems.</b>	673
IV.9.1. Emulsions	673
IV.9.2. Foams	676
Work 19. Production and phases change of emulsions	679
Work 20. Production of concentrated emulsions by mechanical mixing	680
Work 21. Production of foam and its stability investigation	681
Work 22. The determination of capillary pressure in Plateau-Gibbs channels	683
<b>Chapter IV.10. Colloid surface-active agents.</b>	684
Work 23. The determination of micelloformation critical concentration	691
Work 24. The study of suprafactive agent's capacity of the solu-	

bilization	693
Work 25. Hydrophilic-lipophilic balance determination (HLB)	695
<b>Chapter IV.11. Structural and mechanical properties of dispersal systems</b>	<b>696</b>
IV.11.1. The notion of viscosity and rheology. Structure and rheological properties of dispersal systems	696
V.11.2. Methods of viscosity determination	702
Work 26. The examination of Einstein's formula application	706
Work 27. The investigation of cross-linked liquid viscosity by capillary viscosimetry	707
<b>References</b>	<b>711</b>
Annex I	712
Annex II	739
Annex III	742
Annex IV	743
Annex V	745
Annex VI	748

